www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 30, 1969, no. 3

Een repeteercamera voor het maken van fotomaskers voor geïntegreerde schakelingen

F. T. Klostermann

In de gangbare techniek van de monolithische geïntegreerde schakelingen vervaardigt men op een siliciumplaatje van b.v. 50 mm diameter een zeer groot aantal identieke elektronische schakelingen, ieder bestaande uit een aantal schakelingselementen. Deze techniek is mogelijk geworden door een enorme verfijning in mechanische en chemische bewerkingen. Een belangrijke rol speelt hierin het fotorepeteerprocédé, waaraan zeer hoge nauwkeurigheidseisen worden gesteld. In de bij Philips hiervoor ontwikkelde repeteercamera's worden fotomaskers vervaardigd met een mechanische nauwkeurigheid van 0,2 μm of nog beter.

Inleiding: technologie van de monolithische geïntegreerde schakelingen

Monolithische geïntegreerde schakelingen bestaan uit ingewikkelde in een siliciumkristal aangebrachte structuren met zeer kleine afmetingen en nog aanzienlijk kleinere details en toleranties. De gewenste configuraties worden verkregen met een verfijnde fotografische methode. De fazen hiervan zijn in principe in *fig. 1* aangegeven [1]. Op een aan het oppervlak geoxideerd plaatje silicium wordt een laagje fotolak („fotoresist") aangebracht; hierop wordt een microfotografisch negatief, het zg. fotomasker, geplaatst en het laagje wordt belicht met een kwiklamp. Waar er licht opvalt, wordt de fotolak oplosbaar in een ontwikkelvloeistof (een ander type lak wordt juist onoplosbaar). Op de niet meer met fotolak bedekte plaatsen kan het SiO_2-huidje in een selectief etsbad opgelost worden, waarna men de resterende fotolak verwijdert. Na dit foto-etsproces volgt een diffusieproces, voor de gewenste dotering van het silicium, op die plaatsen waar het oxide weggeëtst is; dan vormt men opnieuw een SiO_2-huidje. Deze bewerkingen, vanaf het opbrengen van de fotolak tot aan het vormen van een nieuw SiO_2-huidje, moeten naar

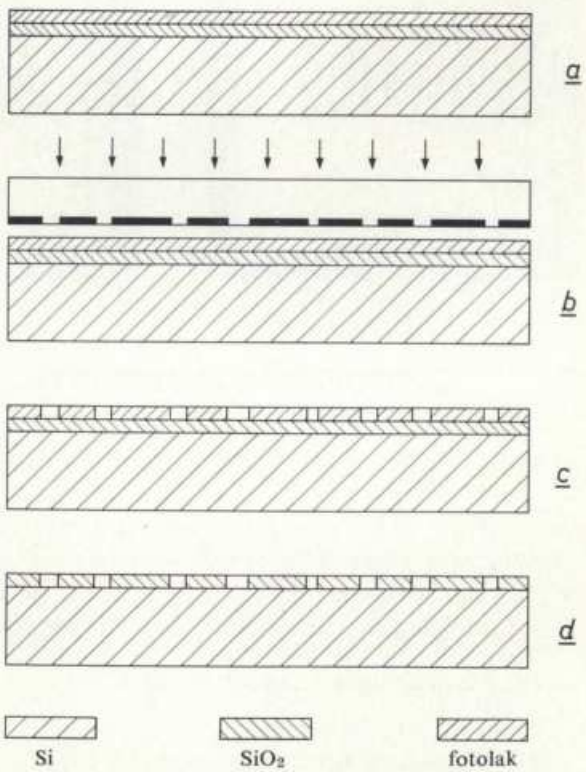


Fig. 1. Fotografisch procédé voor de vervaardiging van geïntegreerde schakelingen.
a) Siliciumplaatje met SiO_2-huidje en laagje fotolak.
b) Belichten in contact met een fotomasker.
c) De fotolak is plaatselijk opgelost.
d) Het SiO_2-huidje is op de blootgelegde plaatsen weggeëtst, daarna is de fotolak geheel verwijderd.

Ir. F. T. Klostermann, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1] Voor een uitvoeriger beschrijving, zie A. Schmitz, Kristalschakelingen, Philips techn. T. **27**, 152-159, 1965/66.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

gelang van de gewenste schakeling enkele malen worden herhaald met telkens andere maskers en andere diffusies. Op analoge wijze wordt ten slotte een „bedrading" van opgedampt aluminium aangebracht, met behulp van het bedradings- of aluminiummasker.

In dit artikel zullen wij geen aandacht schenken aan de gewenste elektrische eigenschappen van de schakelingen en aan de hiervoor vereiste doteringen van het silicium, maar alleen aan het mechanische verloop van de fazen van het fotografische proces, en met name aan de vervaardiging van de hiervoor nodige fotomaskers.

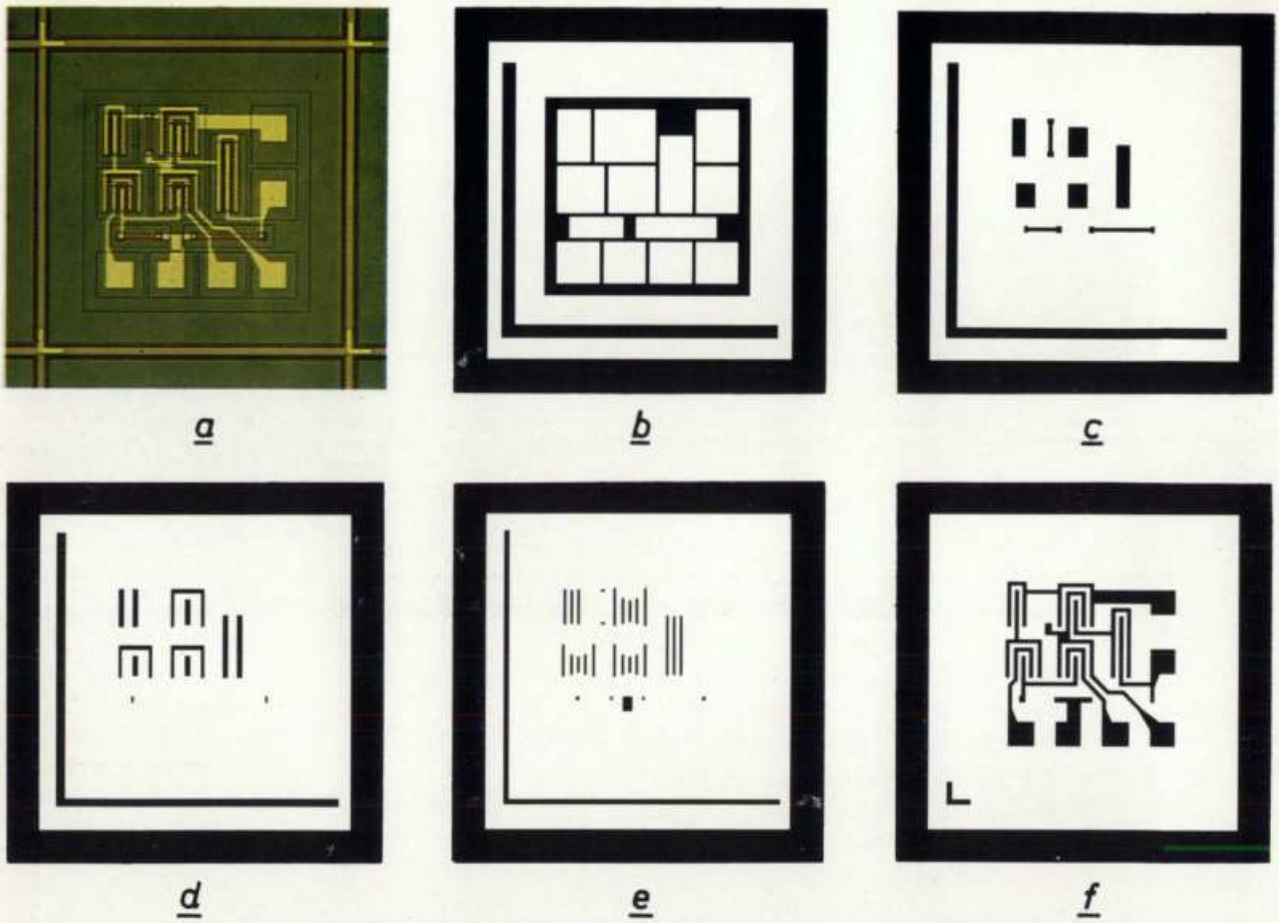


Fig. 2. *a*) Een geïntegreerde schakeling, ca. 40× vergroot. *b*)-*f*) Patronen voor de fotomaskers waarmee de schakeling (*a*) is vervaardigd.

Vereiste nauwkeurigheid van fotomaskers

De aan de fotomaskers gestelde eisen komen voort uit drie bijzonderheden van de toegepaste techniek:

a) In een geïntegreerde schakeling of in een transistor voor hoge frequenties wil men elementen met zeer kleine afmetingen realiseren (in het extreme geval b.v. van 1 μm). Beeldjes met deze afmetingen moeten in het fotomasker zo scherp zijn dat betrouwbaar kopiëren op de fotolaklaag op het siliciumplaatje (fig. 1*b*) mogelijk is.

b) Voor de opeenvolgende processen bij het maken van een geïntegreerde schakeling moeten steeds weer *vensters* in opnieuw aangebrachte SiO_2-huidjes worden gemaakt. Deze vensters moeten veelal met kleine toleranties, b.v. $\pm \frac{1}{2}$ μm, binnen elkaar vallen. In *fig. 2* is een schakeling weergegeven met het stel fotomaskerpatronen (in dit geval vijf) die er achtereenvolgens voor zijn gebruikt.

c) Op één plaatje silicium wordt een groot aantal identieke schakelingen tegelijk vervaardigd. Elk van de vereiste fotomaskers moet daartoe een groot aantal, b.v. 100 tot 10 000, regelmatig gerangschikte identieke patronen bevatten. *Fig. 3* toont zo'n meervoudig fotomasker, van een der in fig. 2 weergegeven maskerpatronen (bedradingsfotomasker).

De meervoudige fotomaskers van een stel moeten ieder op zijn beurt in contact op de fotolaklaag op het siliciumplaatje worden gekopieerd, zodanig dat *alle*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

opeenvolgende beeldjes over het *gehele* oppervlak met de genoemde kleine tolerantie van $\pm \frac{1}{2}$ µm op elkaar vallen (in register liggen). Dit is slechts mogelijk als de maskerpatroontjes in elk van de fotomaskers met grote de fout in de stand van elk patroontje in het meervoudige masker slechts een gedeelte van de totale tolerantie bedragen, b.v. $\pm \frac{1}{4}$ µm, en dit bij een afmeting van het gehele masker van 50 000 µm!

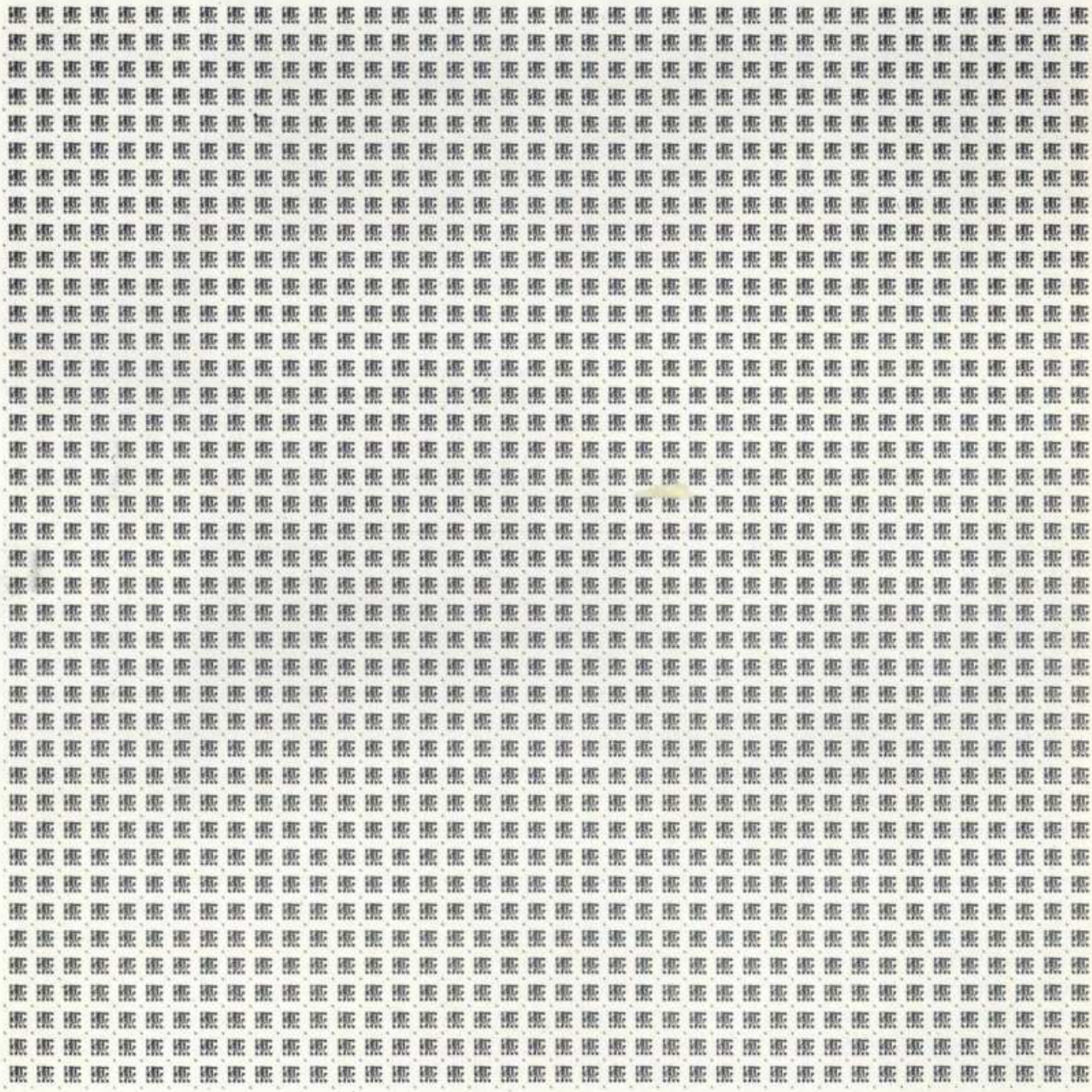


Fig. 3. Meervoudig fotomasker, 3× vergroot, van het in fig. 2*f* weergegeven patroon (aluminiummasker, waarmee de bedrading wordt aangebracht).

precisie eender geplaatst zijn. Bij het achtereenvolgens positioneren van de fotomaskers op het siliciumplaatje worden onvermijdelijk justeerfouten gemaakt, die tot de uiteindelijke registreerfout bijdragen; derhalve mag

Begrenzing door de beeldkwaliteit

De bereikbare scherpte van de beeldjes in het microfotografische negatief is begrensd door aberraties en buigingsverschijnselen bij de optische afbeelding en

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

door lichtverstrooiing bij de belichting en chemische diffusie bij de ontwikkeling van de fotografische laag. Gebruikt men zichtbaar licht en een zeer fijnkorrelige zilverhalogenideplaat (Lippmann-plaat), dan kunnen 1 μm brede lijnen nog juist voldoende scherp worden verkregen.

Ultraviolet licht is wat buiging betreft gunstiger dan zichtbaar licht. De Rayleigh-lichtverstrooiing in Lippmann-plaat neemt echter sterk toe met afnemende golflengte, en men verkrijgt bij gebruik van blauw of ultraviolet licht minder scherpe fotografische negatieven dan bij gebruik van groen licht [2]. Maakt men een afbeelding met ultraviolet licht op een niet- of minder verstrooiend fotografisch materiaal (zoals een fotolaklaag [3] of PD-materiaal [4]), dan kunnen nog lijnen met aanzienlijk geringere breedte dan 1 μm worden gerealiseerd die voor praktische toepassing voldoende scherp zijn. De grens ligt dan vermoedelijk bij ongeveer 0,5 μm lijnbreedte.

Elektronenoptisch kan men veel scherpere afbeeldingen verkrijgen. Bij experimenten met elektronenstraaltechnieken zijn bijzonder goede resultaten bereikt [5]. Men heeft hiermee b.v. geleiderpatronen gerealiseerd waarvan de lijnbreedte minder dan 0,1 μm bedroeg. Een beperking van elektronenstraaltechnieken is, dat details in een negatief die zo fijn zijn dat zij niet via lichtoptische methodes verkregen kunnen worden, ook niet of nauwelijks bij het lichtoptisch kopiëren (fig. 1*b*) kunnen worden gereproduceerd. Men moet dus zonder negatief werken en elk siliciumplaatje in de elektronenoptische opstelling „belichten". Dit maakt de methode zeer kostbaar, te meer doordat het beeldveld waarin de zeer goede afbeeldingskwaliteit verkregen wordt niet groter is dan enkele mm², zodat men elk siliciumplaatje achtereenvolgens op zeer vele plaatsen moet belichten. Behalve de grote scherpte heeft de methode echter nog meer voordelen, zodat op dit gebied wel verdere ontwikkelingen te verwachten zijn.

De fotorepeteertechniek

Een van de kernproblemen van de beschreven technologie is het maken met de vereiste nauwkeurigheid van de meervoudige fotomaskers. Een in principe heel elegante methode daartoe is het gebruik van een gaatjescamera met vele regelmatig gerangschikte gaatjes, waarbij achter elk gaatje een verkleinde afbeelding van hetzelfde maskerpatroon ontstaat [6]. De bereikbare beeldkwaliteit is echter onvoldoende. In de zg. „Fly's eye" camera, voorgesteld door I.B.M., is elk gaatje vervangen door een enkelvoudig van kunststof geperst lensje. Hiermee is een voor sommige toepassingen aanvaardbare beeldkwaliteit verkregen [7].

De belangrijkste en vrijwel algemeen gebruikte methode voor het maken van de fotomaskers is echter de fotorepeteertechniek. Hierbij wordt een meervoudig fotomasker verkregen door een maskerpatroon niet tegelijkertijd, maar *achtereenvolgens* optisch verkleind af te beelden op een aantal plaatsen van een fotografische plaat. Het belangrijke voordeel van deze methode is dat men de hiertoe gebruikte zg. repeteercamera kan uitrusten met een zeer goede optiek, waarvan het beeldveld aangepast is aan de grootte van de maskerpatroontjes. De grote nauwkeurigheid waarmee de meervoudige fotomaskers van een stel op elkaar moeten passen moet nu gerealiseerd worden door het verplaatsingsmechanisme van de repeteercamera.

Alvorens hierop nader in te gaan, vermelden we nog enkele belangrijke punten van de fotorepeteertechniek [8].

Men gaat uit van maskerpatronen op b.v. schaal 200 : 1, die vervaardigd kunnen worden met behulp van een numeriek bestuurde tekentafel [9]. Deze worden dan in twee stappen verkleind: een eerste verkleining van b.v. 10× levert de objectplaten voor de repeteercamera, deze camera zelf verkleint dan als tweede stap nogeens 20× [10]. Voor deze tweede stap worden de voor microfotografie gangbare zilverhalogenideplaten gebruikt, zoals Kodak High Resolution-plaat. Deze kunnen in de repeteercamera met een xenonflitslamp „lopend" worden belicht. De fotografische plaat verplaatst zich hierbij eenparig in zijn eigen vlak en de flitslamp wordt telkens ontstoken als een plaats is bereikt waar een beeldje moet komen. Dit wordt met behulp van een meetsysteem geconstateerd. De belichtingstijd van een flitslamp kan zo kort zijn (b.v. 10 μs) dat bij een goed bruikbare snelheid van de fotografische plaat (b.v. 1 mm/s) nog geen nadelige bewegingsonscherpte optreedt. In *fig. 4* is schematisch de werking van een repeteercamera met lopende belichting aange-

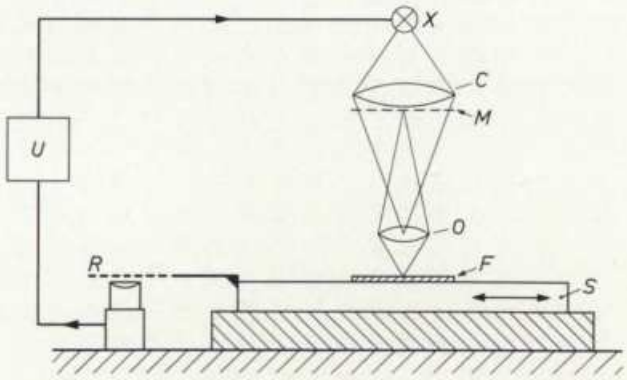


Fig. 4. Repeteercamera met lopende belichting voor het maken van een meervoudig fotomasker. *M* objectplaat met een maskerpatroon, geplaatst in een projectiesysteem met xenonflitslamp *X*, condensor *C* en objectief *O*. De fotografische plaat *F* ligt op een slede *S*, die men eenparig laat bewegen. Het meetsysteem met raster *R* bepaalt de afgelegde afstand en meldt deze aan de besturings- en voedingsschakeling *U*, die op de juiste tijdstippen de flitslamp *X* ontsteekt. Het projectiesysteem is geplaatst op een tweede slede, analoog met *S*, die loodrecht op *S* beweegt en waarvan de verplaatsing met een tweede meetsysteem wordt bepaald.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

geven. Bij de continue beweging van de slede *S*, die de fotografische plaat draagt, krijgt men relatief gemakkelijk en snel een rij beeldjes met grote positienauwkeurigheid. Het beginpunt van elke volgende rij moet door het telkens verplaatsen van een tweede slede, die het projecterende systeem draagt en die loodrecht op de slede *S* beweegt, met de hand of met een servobesturing worden ingesteld.

Ter vergroting van de produktiecapaciteit gebruikt men meestal een *meervoudige* repeteercamera. Het in fig. 4 geschetste principe blijft daarbij ongewijzigd en ook aan sleden, meetsysteem en besturingsschakeling behoeven geen ingrijpende wijzigingen te worden aangebracht. Men stelt op een slede naast elkaar enkele, b.v. zes, onderling star verbonden projecterende systemen op, waarvan men de flitslampen ontsteekt met een zelfde impuls, en men brengt op de andere, loodrecht ten opzichte van de eerste bewegende, slede zes fotografische platen aan (*fig. 5*). In de projecterende systemen worden verschillende objectplaten geplaatst, waarvan elk één van de voor een stel fotomaskers vereiste maskerpatronen bevat. Zo kunnen alle voor één ge-

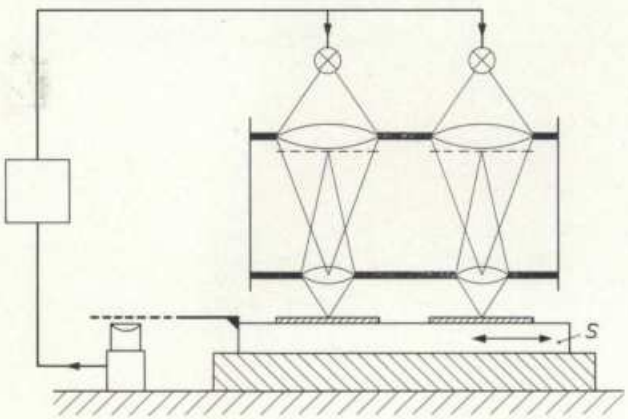


Fig. 5. Meervoudige repeteercamera met lopende belichting. Op de slede *S* liggen 2×3 fotografische platen, die ieder door een bijbehorend projectiesysteem worden belicht. De 2×3 projectiesystemen zijn weer op een tweede slede geplaatst, die loodrecht op *S* beweegt.

integreerde schakeling vereiste fotomaskers (gewoonlijk zijn het er niet meer dan zes à tien) in een of twee bewerkingen worden vervaardigd.

Bij de meervoudige repeteercamera moet men de eis stellen dat zowel tegelijk als na elkaar gemaakte fotomaskers onderling passen. De meest kritieke punten hiervoor zijn:

a) De nauwkeurigheid van het sledensysteem.
b) De nauwkeurigheid van het meetsysteem.
c) De justering van de objectplaten.
d) Het handhaven van de focussering en de juiste verkleiningsfactoren.
e) De temperatuurbeheersing.

In ons laboratorium is een opstelling ontwikkeld die op al deze punten ruimschoots aan de thans gestelde eisen voldoet. Hiermee kan de uit de bovengenoemde bronnen resulterende totale fout onder de ongunstigste praktische omstandigheden tot $\pm$ 0,2 μm worden beperkt. Deze opstelling zal hier aan de hand van de genoemde punten worden besproken.

De Philips repeteercamera

Het sledensysteem

De sleden van een repeteercamera bepalen in zeer hoge mate de uiteindelijk bereikbare nauwkeurigheid van de fotomaskers. De twee belangrijkste aan de sleden gestelde eisen zijn: de onreproduceerbare zijdelingse afwijkingen (loodrecht op de baan) moeten uiterst gering zijn, en er mag slechts een uiterst geringe rotatie om de optische assen van de repeteercamera optreden. De zijdelingse afwijkingen vindt men als fouten terug in fotomaskers die na elkaar gemaakt worden. Rotatie van de sleden om de optische assen veroorzaakt fouten in de fotomaskers die tegelijkertijd met de verschillende projecterende systemen worden gemaakt. Bedraagt de afstand van de optische assen *d* en treedt

[2] G. W. W. Stevens, Microphotography; photography and photofabrication at extreme resolution, Chapman & Hall, Londen 1968, blz. 27.
[3] H. J. Schuetze en K. E. Hennings, Large-area masking with patterns of micron and submicron element size, Semicond. Prod. Solid State Technol. **9**, no. 7, 31-35, 1966.
[4] C. J. Dippel, H. Jonker e.a., Phot. Sci. Engng. **13**, 1969, no. 1 (deel I), no. 2 (delen II, III, IV); deel V verschijnt binnenkort.
[5] T. H. P. Chang en W. C. Nixon, Electron beam formation of 800 Å wide aluminium lines, J. sci. Instr. **44**, 231-234, 1967.
[6] J. J. Murray en R. E. Maurer, Arrays of microphotographs for microelectronic components, Semicond. Prod. **5**, no. 2, 30-32, 1962.
P. A. Newman en V. E. Rible, Pinhole array camera for integrated circuits, Appl. Optics **5**, 1225-1228, 1966.
[7] W. E. Rudge, W. E. Harding en W. E. Mutter, Fly's-eye lens technique for generating semiconductor device fabrication masks, IBM J. Res. Devel. **7**, 146-150, 1963. — Een interessante en wat betreft beeldkwaliteit veelbelovende nieuwe methode is de simultane beeldvermenigvuldiging langs holografische weg, die onlangs door G. Groh in het Philipslaboratorium te Hamburg is voorgesteld (Appl. Optics **7**, 1643-1644, 1968) en daar thans nader wordt onderzocht.
[8] A. J. O'Malley, The ABC's of photomasking, Semicond. Prod. Solid State Technol. **7**, no. 11, 27-32, 1964.
[9] R. Ch. van Ommering en G. C. M. Schoenaker, De COBRA, een kleine digitale rekenmachine voor numerieke besturing van gereedschapswerktuigen, Philips techn. T. **27**, 285-298, 1965/66. Een recente verdere ontwikkeling van dit werk is beschreven door C. Niessen en H. E. J. Wulms, Automatisch tekenen van maskers voor geïntegreerde schakelingen, Philips techn. T. **30**, 29-35, 1969 (no. 2).
[10] Wat de eerste stap betreft, zijn er directere methodes ontwikkeld of nog in ontwikkeling, volgens welke de objectplaten voor de repeteercamera rechtstreeks door numeriek bestuurd plaatselijk belichten van de fotografische plaat verkregen worden. Zie hiervoor H. Freitag, Generating IC masks automatically, Electronics **40**, no. 18, 88-92, 1967.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

er een rotatie $\Delta\alpha$ op, dan worden onderlinge fouten $d\,\Delta\alpha$ geïntroduceerd.

In dit laboratorium is reeds eerder en voor andere doeleinden door De Gast een hydrostatisch gelagerde slede ontwikkeld [11] die bij uitstek geschikt is voor de fotorepeteertechniek. De constructie van dit soort slede is in *fig. 6* aangegeven. Op de plaatsen H_1, H_2 en H_3 bevinden zich de hydrostatische lagers. De door een uitwendig pompaggregaat geleverde olie onder hoge druk (20 à 40 bar) passeert eerst de olieweerstanden in de belasting van het stilstaande gedeelte. Onvermijdelijke kleine asymmetrieën in de elastische deformatie van de geleidingsbalken zijn dan schadelijk voor de loopnauwkeurigheid. Door de balancering van de krachten echter treden in ons geval zelfs bij relatief lichte constructie van de slede slechts zeer geringe elastische deformaties op.

Het stilstaande gedeelte van elke slede van de repeteercamera bestaat uit drie stalen geleidingsbalken, die met trekbouten op een plaat van graniet (diabaas) van

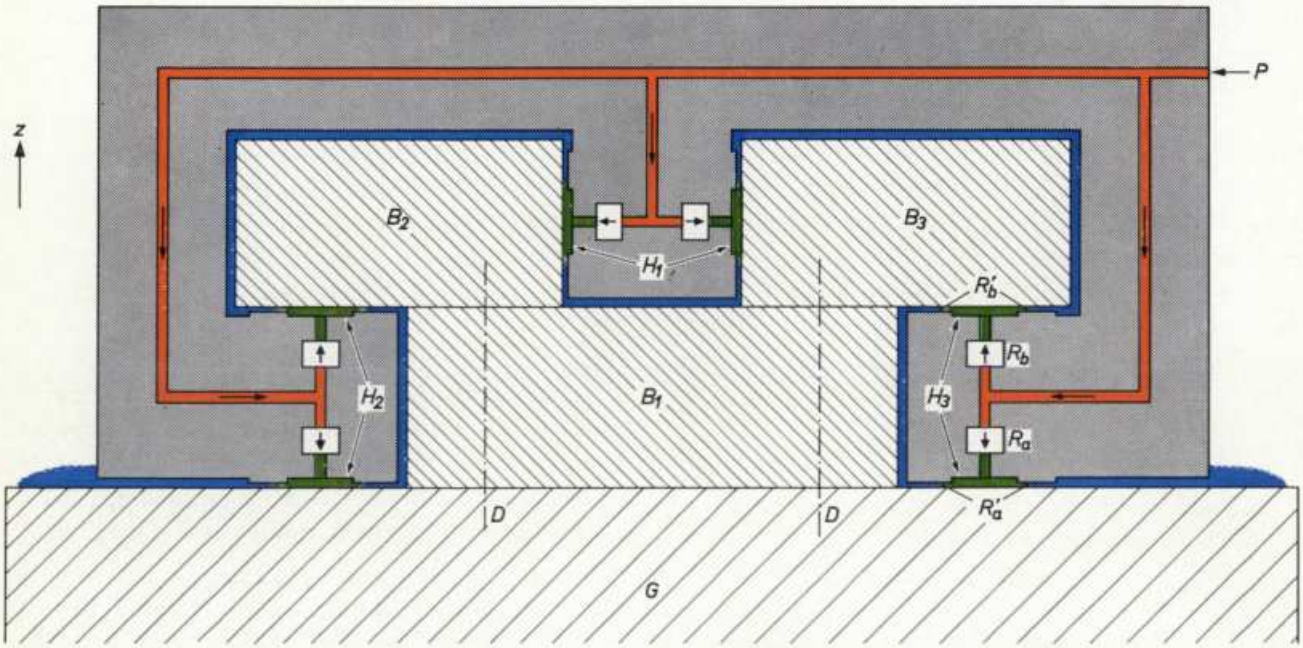


Fig. 6. Constructie van de slede, schematisch. Het bewegende deel is geschaduwd, de beweging verloopt loodrecht op het vlak van tekening. G granieten grondplaat. B_1-B_2-B_3 stalen geleidingsbalken. D trekbouten. H_1-H_2-H_3 hydrostatische lagers. Bij P wordt olie ingepompt; olie onder hoge druk is rood, olie onder lage druk blauw aangegeven (daartussenin groen). R_a-R_b restricties. R_a'-R_b' lagerspleten.

(restricties) R_a en R_b en vervolgens de door de nauwe lagerspleten (ca. 30 μm) gevormde weerstanden R_a' en R_b'. Tussen R_a en R_a', en eveneens tussen R_b en R_b', stelt zich een druk in die afhankelijk is van de verhouding van deze weerstanden. Bij belasting van de slede veranderen de spleethoogten en hiermee ook de tussendrukken, zodat een nieuw evenwicht kan worden gevonden. De sleden volgens De Gast onderscheiden zich van andere hydrostatisch gelagerde sleden door een zeer gunstige balancering van de grote hydrostatische krachten (ongeveer 10^4 newton) Bij het lopen van een slede immers treden veranderingen op 160 mm dikte zijn vastgetrokken (fig. 6). De granieten plaat is over het gehele bovenvlak (400 × 600 mm) binnen 3 μm vlak. De geschetste constructie is gekozen omdat zij de mogelijkheid biedt de rotatie van de slede om de optische assen (z-as in fig. 6) in hoge mate te onderdrukken. Deze rotatie wordt nl. bepaald door de geleidingsvlakken van de lagers H_1, dat zijn de naar elkaar toe gekeerde vlakken van de geleidingsbalken B_2 en B_3. Gedurende de montage van deze balken wordt nu de gemiddelde afwijking van de rechtheid van de genoemde vlakken gemeten. Door kleine elastische deformaties van de geleidingsbalken corrigeren we dan de gevonden afwijkingen, waarna de gecorrigeerde toestand met behulp van de trekbouten wordt gefixeerd.

De reproduceerbaarheid van de baan van deze sleden hebben wij bepaald door tijdens de beweging de capaciteit ten opzichte van een stilstaande zeer nauwkeurig gelepte metalen balk te meten. In *fig. 7* is een re-

[11] J. G. C. de Gast, A new type of controlled restrictor (M.D.R.) for double film hydrostatic bearings and its application to high-precision machine tools, gepubl. in: Advances in machine tool design and research 1966, Pergamon Press, Oxford 1967, blz. 273-298. Zie ook J. G. C. de Gast, Polytechn. T. Werktuigbouw **23**, 141-150, 187-196, 1968 (nos. 4, 5). — De sledeconstructie, toegepast voor een precisiedraaibank, zal binnenkort in dit tijdschrift worden behandeld.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

presentatief meetresultaat weergegeven. De zijdelingse afwijkingen van de baan bedragen niet meer dan $\pm$ 0,03 μm.

De rotatie om de z-as gedurende de horizontale beweging van een slede is gemeten met behulp van een foto-elektrische autocollimatorkijker (meetnauwkeurigheid 0,05″). In *fig. 8* ziet men weer een representatief meetresultaat. De rotatie om de z-as bij translatie over 50 mm bedraagt niet meer dan $\Delta\alpha = \pm 0{,}1'' = \pm 5\times10^{-7}$ rad. Dit moeten we in de formule $d\,\Delta\alpha$ voor de veroorzaakte fout invullen. De vereiste afstand tussen naburige optische assen van een meervoudige repeteercamera wordt voornamelijk bepaald door de grootte van de te maken fotomaskers. Wij hebben voor deze afstand in een geval 60 mm en in andere gevallen 80 mm gekozen. De grootste optredende afstand d in ons systeem is dan 160 mm. De grootte van de door de rotatie van de *twee* sleden geïntroduceerde fouten bedraagt dus in het ongunstigste geval:

$$\Delta x = \pm 2\times16\times10^{4}\times5\times10^{-7} = \pm 0{,}16\ \mu\text{m}.$$

In *fig. 9* is de praktische uitvoering van het sledensysteem van de zesvoudige repeteercamera te zien. Vooraan bevindt zich de slede waarop de zes fotografische platen worden bevestigd, achteraan de, loodrecht ten opzichte van de eerste slede bewegende, slede die de houder voor de zes projecterende systemen draagt. De

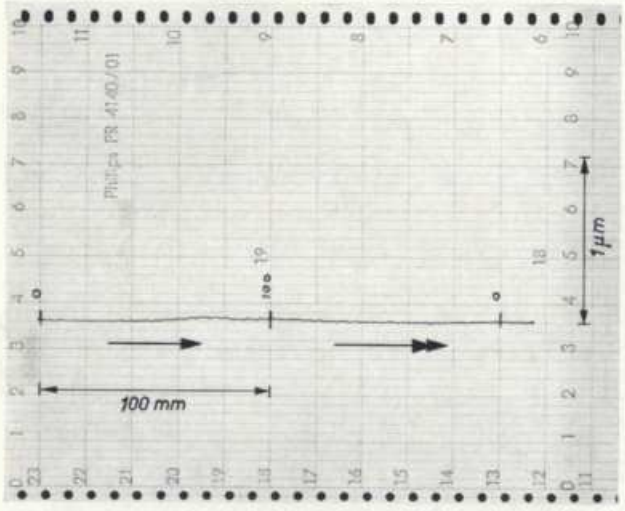


Fig. 7. Registrogram van de zijdelingse baanafwijkingen van een hydrostatisch gelagerde slede. De slede is 100 mm heen en terug bewogen. De afwijkingen zijn kleiner dan $\pm$ 0,03 μm.

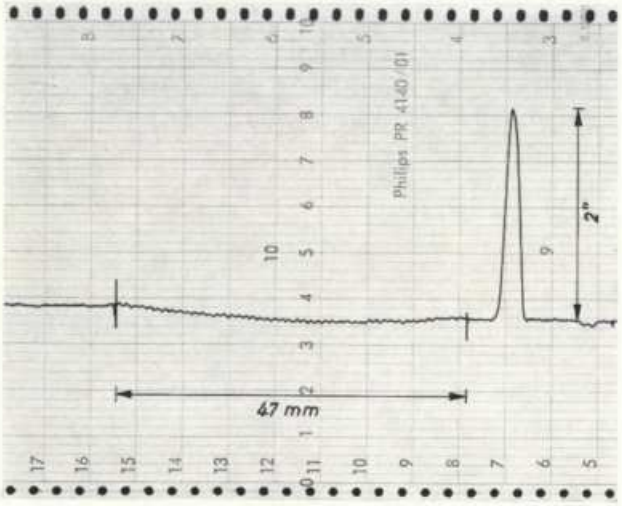


Fig. 8. Registrogram van de rotatie om een verticale as van een hydrostatisch gelagerde slede. Sledebeweging over 47 mm heen en terug. De rotaties zijn kleiner dan $\pm$ 0,1 boogseconde. Dit registrogram is opgenomen nadat de slede 18 maanden vrijwel dagelijks in gebruik was geweest.

Fig. 9. Het sledensysteem van de zesvoudige repeteercamera. Vooraan de slede waarop de fotografische platen komen te liggen, daarachter de slede die aan een, hier reeds gemonteerde, arm de projectiesystemen zal dragen.

twee sleden zijn onafhankelijk van elkaar op de granieten plaat gemonteerd. De afmetingen van het opspanvlak van elke slede zijn 200$\times$180 mm. De foto *fig. 10* geeft de volledige opstelling weer, waar men naast de eigenlijke repeteercamera ook de elektronische hulpapparatuur ziet, die voor de besturing van de beweging, het ontsteken van de flitslampen enz. zorgt.

Het meetsysteem

Voor het meten van de verplaatsing van ieder der sleden zijn de in mechanische werkplaatsen veelal gebruikte indirecte meetmethodes, zoals de com-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

binatie van een hoekmeetsysteem en een schroefspil, niet erg geschikt: hiermede is de vereiste grote lineaire meetnauwkeurigheid nauwelijks haalbaar. Voor zulke nauwkeurigheden is men in hoofdzaak op directe verplaatsingsmeting langs optische weg aangewezen. In dit laboratorium zijn door De Lang en anderen twee dergelijke systemen ontwikkeld, die beide in aanmerking komen: een rastermeetsysteem, en een interferometersysteem met als lichtbron een laser [12]. Hiervan verdient het eerstgenoemde systeem voor de fotorepeteertechniek de voorkeur, omdat men door geschikte keuze van het materiaal van het meetraster de thermische uitzettingscoëfficiënt hiervan kan aanpassen bij die van de glazen fotografische plaat. Het temperatuur*niveau* van de repeteercamera luistert dan niet meer zo nauw, in tegenstelling met de situatie bij het toepassen van een laser-interferometer, waarvan de thermische uitzettingscoëfficiënt ongeveer een factor 10 kleiner is dan van de meeste glassoorten. Bovendien is de meting met een laser-interferometer afhankelijk van de barometerstand en heeft men daarbij in beginsel een niet in het metrisch systeem passende meeteenheid. Dat anderzijds een meetraster kleine systematische fouten (b.v. $\pm$ 0,2 μm) kan bevatten, is in ons geval geen bezwaar,

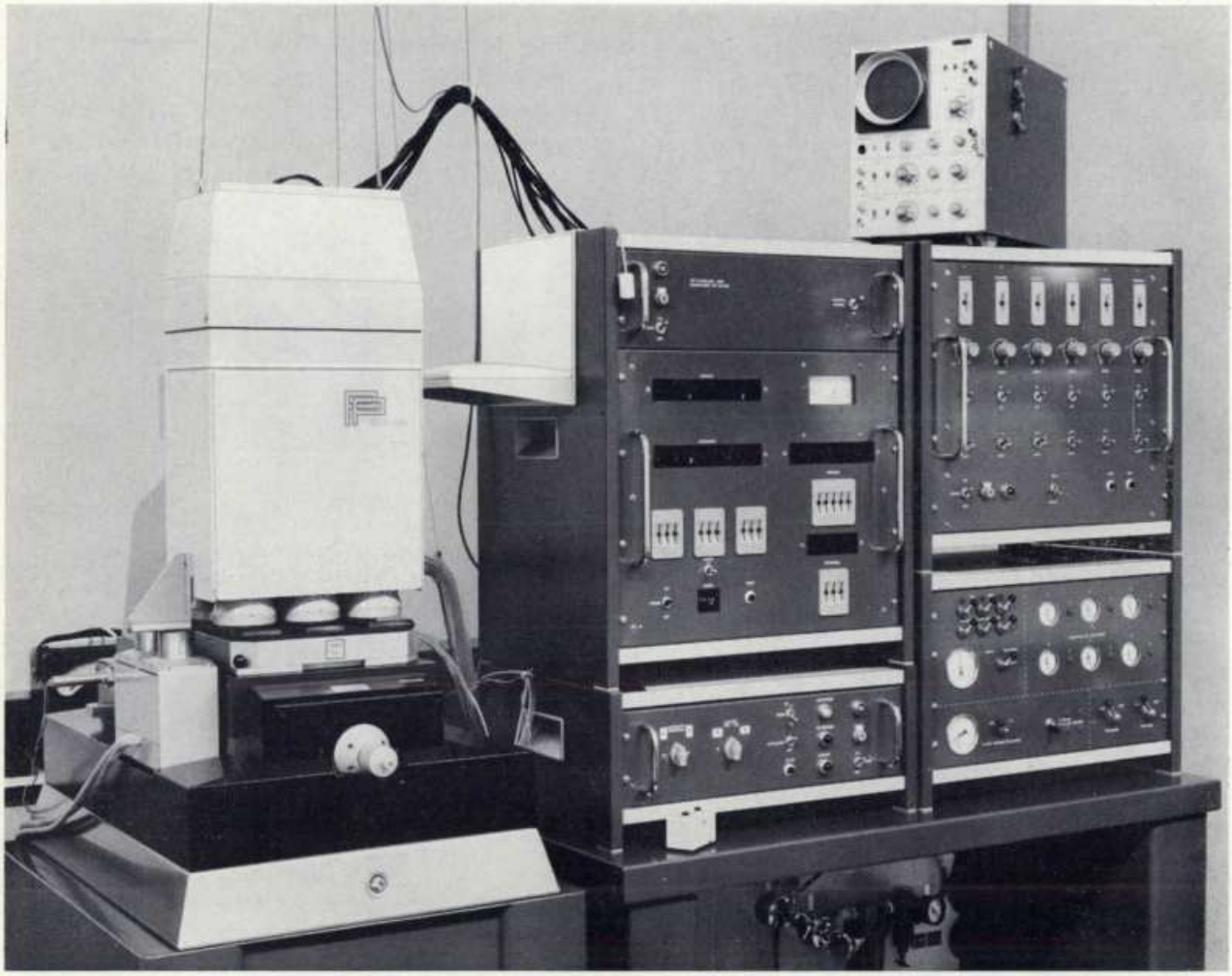


Fig. 10. De complete zesvoudige repeteercamera, met de panelen waarop de elektronische schakelingen voor besturing en voeding en tevens de reduceerventielen voor de perslucht van de luchtlagers en andere hulpinrichtingen zijn ondergebracht.

omdat het vooral op de *onderlinge* passing van de fotomaskers aankomt.

Voor een beschrijving van het genoemde rastermeetsysteem, dat met zeer goede resultaten in onze repeteercamera wordt gebruikt, zij verwezen naar de aangehaalde publikatie [12]. Hier zij alleen vermeld dat de meting bij dit systeem geschiedt via een trilspiegel met een frequentie f. Bij dynamisch gebruik, zoals het ontsteken van flitslampen gedurende het continu bewegen van de slede, stelt de frequentie f, samen met de snelheid v

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de slede, een grens aan de door de meting te verkrijgen herhalingsnauwkeurigheid. De onzekerheid Δt in het ontsteektijdstip bedraagt immers $\pm 1/2f$, en de onzekerheid in de plaats van de beeldjes dus $\Delta x = \Delta t \times v = \pm v/2f$. Bij $v = 1$ mm/s en $f = 4$ kHz krijgen we $\Delta x = \pm \frac{1}{8}$ µm.

Fig. 11 toont de opstelling van de meetkoppen en meetrasters in de zesvoudige repeteercamera van nabij. De vast op de granieten basisplaat gemonteerde meetkoppen lezen de rasters van onderaf uit.

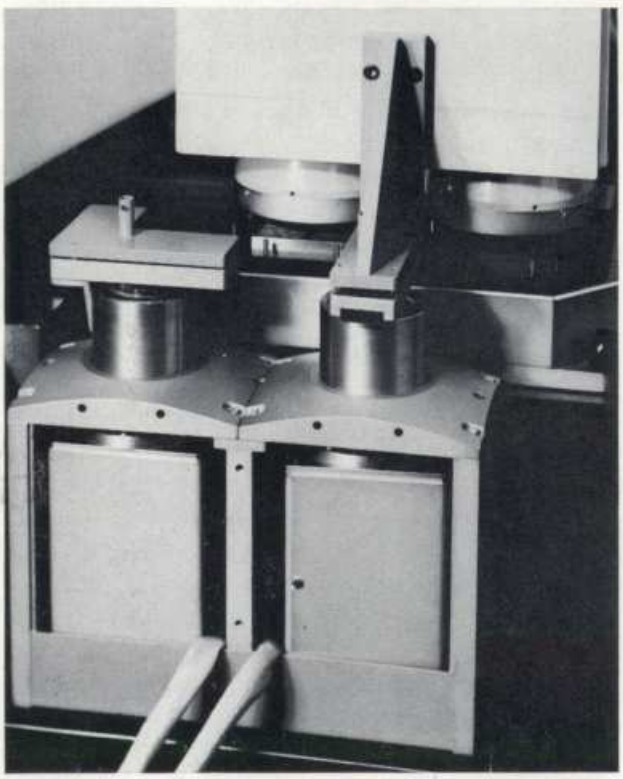


Fig. 11. Het meetsysteem. Meetkop en raster voor de slede met de fotografische platen bevinden zich links, die voor de slede met de projectiesystemen rechts.

Het justeren van de objectplaten

De beeldjes $a_1,b_1,c_1 \ldots$ van een stel meervoudige fotomaskers kunnen slechts dan nauwkeurig elkaar bedekkende afdrukken leveren als ze ten opzichte van de verschuivingsrichtingen bij het repeteren een zelfde hoekstand hebben. Men kan aan deze voorwaarde voldoen door de objectplaten voor de patronen $a_1,b_1,c_1 \ldots$ in het projectiesysteem wat hoek betreft zeer nauwkeurig een zelfde stand te geven. Indien men, zoals b.v. vaak voorkomt voor speciale test-onderdelen in de fotomaskers, op enkele plaatsen in het masker een beeldje $a_1,b_1,c_1 \ldots$ wil weglaten om later op die plaatsen een ander beeldje $a_2,b_2,c_2 \ldots$ te brengen, komt hier nog een tweede voorwaarde bij: de objectplaten voor de patronen $a_1,b_1,c_1 \ldots$ en $a_2,b_2,c_2 \ldots$ moeten ook wat coördinaten betreft nauwkeurig eender worden geplaatst.

Voor deze justering hebben wij de volgende eenvoudige en betrouwbare methode gevonden. Elke objectplaat bevat twee optische justeermerken, en de bovenplaat van de projectiekolom, waarop de objectplaten achtereenvolgens moeten worden geplaatst, bevat „vanglijnen" die om deze merken passen (*fig. 12*). De twee merken bevinden zich op 25 mm afstand van elkaar. Met behulp van een 30× vergrotende dubbele microscoop kan men beide plaatsen tegelijk waarnemen

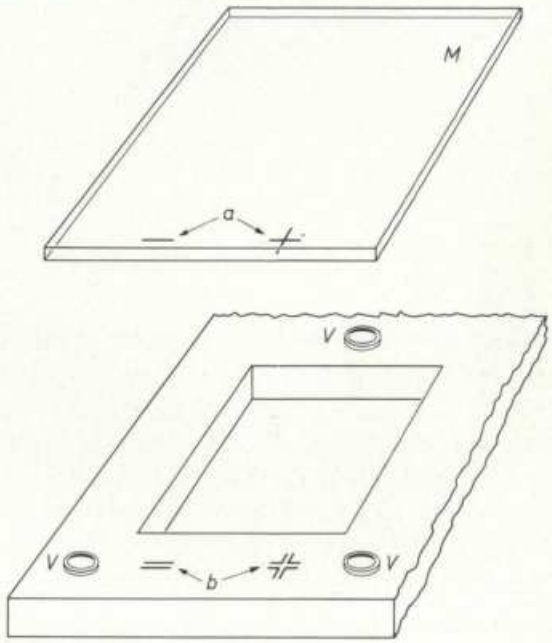


Fig. 12. Het justeren van elke objectplaat *M* gebeurt met twee hierop aangebrachte justeermerken *a*, die nauwkeurig tussen vanglijnen *b* op de bovenplaat van de projectiekolom moeten komen te liggen. *V* oplegvlakken voor de objectplaat, waarop deze na justering wordt vastgezogen.

(*fig. 13*). Vast aan de microscoop verbonden is een *x*-*y*-α-micromanipulator, waarmee men de objectplaat kan verschuiven om de merken tussen de vanglijnen te brengen. De combinatie van justeermicroscoop en micromanipulator kan door middel van een *x*-*y*-hulpsledensysteem boven elk van de projecterende systemen gebracht worden en daar door met perslucht bekrachtigde zuigers tijdelijk worden gefixeerd.

Het invangen van een zwarte lijn tussen twee zwarte

[12] Beide systemen zullen binnenkort in dit tijdschrift worden beschreven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

vanglijnen wordt door het oog in feite gecontroleerd door de lichtintensiteiten van de beide overgebleven lichtende strepen tussen de lijnen met elkaar te vergelijken. Reeds zeer kleine asymmetrieën in de intensiteit neemt het oog waar. Bij een geschikte configuratie van

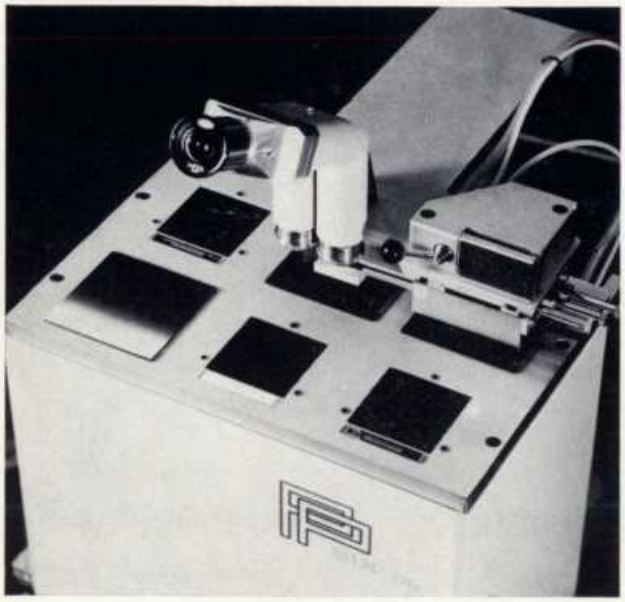


Fig. 13. De justeermicroscoop en (rechts daarnaast) de x-y-α-micromanipulator.

de vanglijnen [13] kan daardoor reeds bij een 30-voudige vergroting een afwijking $\Delta x = \Delta y = \pm 0{,}3$ µm worden geconstateerd. Met de toegepaste micromanipulator kan men betrekkelijk gemakkelijk en snel instellen met een nauwkeurigheid van ± 1 µm.

Er zij op gewezen dat de betrouwbaarheid van deze methode o.a. daaraan te danken is dat hierbij de nauwkeurigheid van de hulpslede niet van invloed is op het resultaat.

Focussering en verkleiningsfactor

Ieder van de zes optieken van een repeteercamera moet zijn objectplaat achtereenvolgens projecteren op de gewenste plaatsen van de bijbehorende fotografische plaat. Hierbij moet de optiek gefocusseerd blijven ten opzichte van het oppervlak van die plaat. Een eventuele defocussering heeft niet alleen invloed op de beeldscherpte, maar bovendien op de beeldgrootte.

Het zal misschien verrassing wekken dat de laatstgenoemde fout soms zwaarder weegt dan de eerste. Dit moge blijken uit de volgende schatting van de toleranties voor beide effecten. In de microfotografie heeft men voor een goede afbeeldingskwaliteit een vrij grote numerieke apertuur N nodig, b.v. $N = 0{,}2$ à $0{,}4$. De scherptediepte, gegeven door $\Delta b = \pm 0{,}6\,\lambda/N^2$, en daarmee de voor de beeldscherpte toelaatbare defocussering wordt hierdoor zeer klein. Met de genoemde waarden voor N en met de golflengte $\lambda = 0{,}5$ µm vindt men $(\Delta b)_{max} = \pm 8$ à 2 µm. Anderzijds heeft een variatie van de beeldgrootte, veroorzaakt door een fout Δb in de beeldafstand b, tot gevolg dat de na elkaar geprojecteerde beelden een dekkingsfout zullen vertonen, doordat een beeldpunt op afstand r van de as met Δr verschuift. In eerste benadering geldt $\Delta r/r = \Delta b/b$. (Eigenlijk moet in plaats van b de afstand van beeldvlak tot uittreepupil genomen worden.) Bij de praktisch gebruikte optieken is veelal b/r_{max} van de orde van 10 à 20. Stellen we de tolerantie voor Δr op $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{4}$ µm, dan ziet men dat in enkele (inderdaad belangrijke) gevallen de in verband met de beeldgrootte toegelaten defocussering Δb slechts ongeveer ± 2 µm zal bedragen. Voldoet men hieraan, dan is aan de eerder genoemde eis wat betreft scherptediepte automatisch voldaan.

De belangrijkste oorzaak voor het optreden van een defocussering is de onvlakheid van de fotografische plaat. Gewoonlijk wordt Kodak High Resolution-plaat gebruikt, in de uitvoeringen aangeduid als „selected flat" en „ultra flat" (de „micro flat"-uitvoering is wegens zijn grote glasdikte niet goed bruikbaar). De onvlakheid gerekend per 25 mm lengte bedraagt bij de eerste maximaal ± 25 µm, bij de tweede ± 10 µm. De lengte waarmee we moeten rekenen is nog aanzienlijk groter dan 25 mm; immers, de grootte van het veld met maskerpatroontjes is in meervoudige fotomaskers voor geïntegreerde schakelingen ongeveer 50 mm. Aangezien bovendien nog meer oorzaken dan de onvlakheid, zoals het aanleggen van de fotografische plaat tegen aanslagen, bijdragen tot de totale defocussering Δb, wordt de boven afgeleide tolerantie zelfs met „ultra flat"-platen ver overschreden.

Een uitweg uit deze impasse is gevonden door tijdens het lopen van de fotografische plaat de beeldafstand b doorlopend te corrigeren en daarbij het plaatselijke oppervlak van de plaat zelf als referentie te gebruiken [14]. In onze repeteercamera hebben wij dit gerealiseerd door ieder objectief verend op te hangen en via een luchtlagering op de te belichten plaats van de fotografische plaat te laten rusten (*fig. 14*). Met een voedingsdruk van 2 bar en een nominale spleethoogte van 20 µm in het luchtlager varieert deze laatste met 1 µm per 0,1 bar variatie van de voedingsdruk. Met eenvoudige middelen kan dan de spleethoogte binnen ± 1 µm constant worden gehouden. De uitvoering van deze

[13] P. Kissam, Optical tooling for precise manufacture and alignment, McGraw-Hill, New York 1962, blz. 116-118.

[14] Een voorloper hiervan is de door Bovey voorgestelde methode om de afstand door meting van de luchtweerstand te bepalen. Zie E. Bovey, Pneumatic gauging applied to the focussing of a microscope objective, British Scientific Instrument Research Association, Research Report N 51, juli 1954.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

luchtlagerfocussering is in *fig. 15* te zien. De luchtlagers moeten van onderaf met de fotografische platen worden benaderd. De zesvoudige plaathouder wordt daartoe in uitgedraaide toestand van platen voorzien, in de laagste stand onder de luchtlagers gedraaid, en door middel van drie kleine met perslucht bekrachtigde zuigers automatisch op de juiste hoogte gebracht.

Temperatuurbeheersing

Het principe van de repeteercamera is, dat aan de fotografische plaat — resp. aan alle zes platen, indien

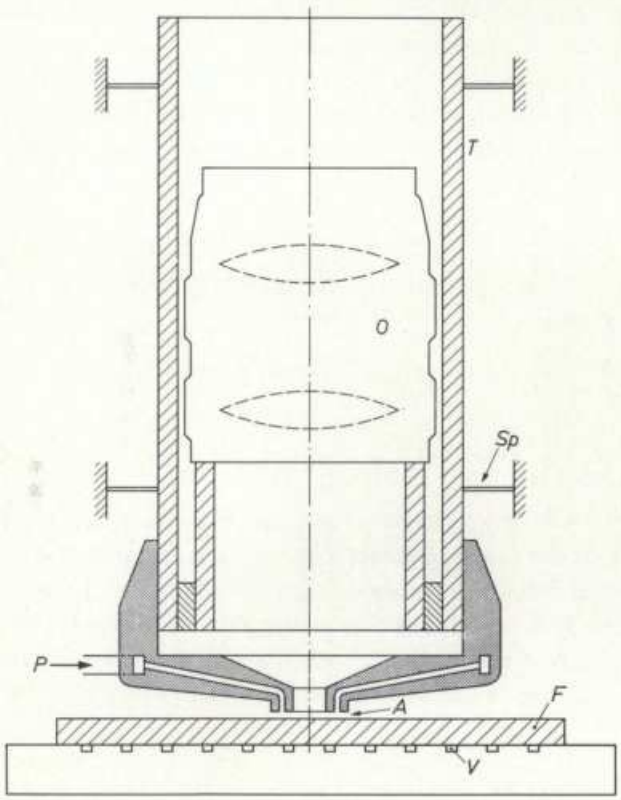


Fig. 14. Ter vermijding van defocussering door onvlakheid van de fotografische plaat is het in een bus *T* bevestigde objectief *O* verend opgehangen in membraanveren *Sp* en wordt het door een luchtlagering *A* op een zeer constante afstand van de te belichten plaats van de fotografische plaat *F* gehouden. Bij *P* wordt de perslucht voor deze lagering toegevoerd. *V* vacuüm-aanzuigplaat.

het een zesvoudige camera betreft — nauwkeurig vastgestelde verplaatsingen worden gegeven ten opzichte van de optische as van de bijbehorende projectie-optiek, zowel longitudinaal bij het continu lopen als zijdelings bij het beginnen van een nieuwe rij beeldjes. Nu gebeurt het meten van de bereikte verplaatsing met het eerder beschreven meetsysteem onvermijdelijk op zekere afstand van de optische assen. Er moet terdege rekening worden gehouden met de mogelijkheid dat de positienauwkeurigheid van opeenvolgende rijen beeldjes benadeeld wordt door veranderingen in de genoemde afstand tussen het meetpunt enerzijds en de optische as

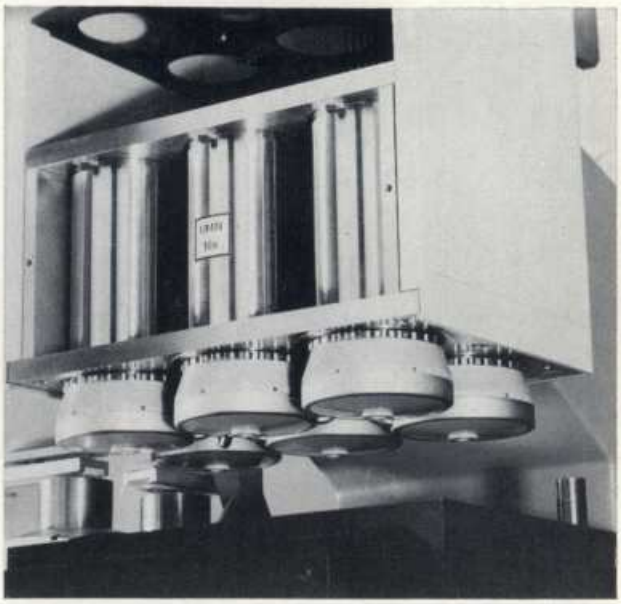


Fig. 15. Uitvoering van de luchtlagerfocussering. De objectiefbussen hangen in membraanveren. Men ziet onder aan elke bus het ringvormige luchtlager.

resp. de fotografische plaat anderzijds; zie *fig. 16*. Zulke, tijdens het fotorepeteerproces optredende, veranderingen kunnen vooral ontstaan door de thermische uitzetting. De onderbouw van de repeteercamera, die de afstand *v* tussen meetkop en fotografische platen vastlegt, is voor een belangrijk deel van graniet; de bovenbouw daarentegen, die de afstand *u* tussen meetraster en optische assen vastlegt, is voornamelijk van staal en veel lichter van constructie. De thermische uit-

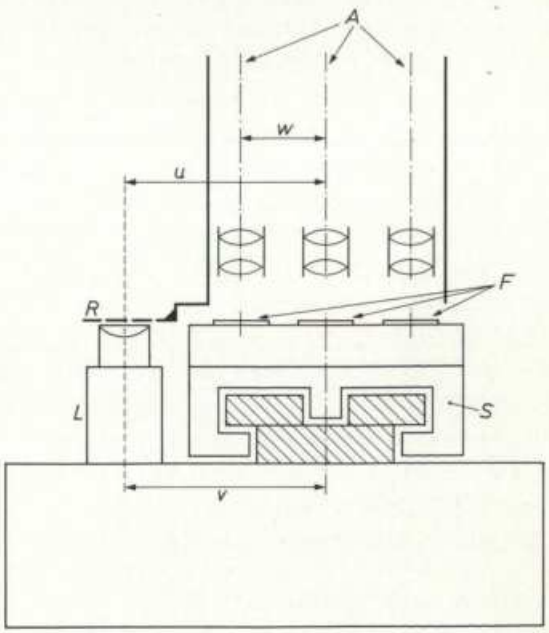


Fig. 16. De verplaatsingsmeting met raster *R* en meetkop *L* geheurt op zekere afstand, resp. *u* en *v*, van optische as *A* en fotografische plaat *F*.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zetting van beide delen is dus zeer verschillend en temperatuurveranderingen gedurende het fotorepeteerproces introduceren dus fouten.

Om deze reden wordt in onze opstelling de temperatuur van de aan de hydrostatische lageringen toegevoerde olie constant gehouden met een nauwkeurigheid van $\pm$ 0,05 °C, en de doorstroming van olie door de lagers blijft tijdens de periodes van stilstand onafgebroken doorgaan. De temperatuur van de aan de luchtlagers toegevoerde lucht wordt op $\pm$ 0,1 °C geregeld. De temperaturen waarop geregeld wordt kiezen wij verschillend, en wel zodanig dat de uiteindelijke temperaturen van olie en lucht gelijk zijn; de olie wordt nl. in de lagers door de in de restricties optredende wrijvingswarmte ongeveer 1 °C warmer, terwijl de lucht in de spleet van het luchtlager door het Joule-Kelvin-effect ongeveer 0,5 °C kouder wordt.

Het is voor de temperatuurbeheersing zeer gunstig dat het warmtecontact van de repeteercamera met de lageringsolie veel beter is dan dat met de lucht in de ruimte waarin de repeteercamera staat opgesteld. De temperatuur van deze werkruimte immers varieert aanzienlijk meer dan 0,05 °C. Opwarming van de camera door de warmtestraling van de persoon die deze bedient kan door een eenvoudig stralingsscherm worden tegengegaan.

Om thermische uitzettingen ter plaatse van de meetkoppen zoveel mogelijk te vermijden — fouten daar ter plaatse zouden natuurlijk bijzonder storend zijn —, is de dissipatie van de lampjes in de meetkoppen zo gering mogelijk gekozen, nl. minder dan 0,1 W per meetkop.

We hebben aan een van onze repeteercamera's, die normaal in werking was in een ruimte waarvan de temperatuur binnen $\pm$ 0,5 °C constant bleef, op een aantal kritieke plaatsen temperatuurmetingen verricht. Over een tijdsverloop van 1 uur bleef de temperatuurvariatie ΔT hier binnen $\pm$ 0,1 °C. De ten gevolge van temperatuurveranderingen te verwachten bijdrage in de totale repeteerfout is evenredig met ΔT, en voorts voor tegelijk gemaakte fotomaskers evenredig met de afstand w (zie fig. 16) en voor achtereenvolgens gemaakte fotomaskers evenredig met de afstand u. Met $w = 80$ mm en $u = 150$ mm vindt men voor deze foutenbijdrage resp. $\pm$ 0,08 µm en $\pm$ 0,15 µm. Bij deze schatting is alleen gerekend met verkortingen of verlengingen van staven en andere bouwelementen. Andere vervormingen, zoals doorbuigen, kunnen ook optreden, maar zijn bij de gekozen constructie van minder belang.

De verkregen repeteernauwkeurigheid

Aan de hand van het bovenstaande kunnen wij de volgende lijst opstellen van bijdragen Δx tot de totale repeteerfout.

a) Sledensysteem.
Zijdelingse onreproduceerbaarheid: $\Delta x_1 = \pm 0{,}03$ µm.
Rotatie $\pm$ 0,1 boogseconde; bij een afstand 80 mm tussen naburige optische assen dus: $\Delta x_2 = \pm 0{,}16$ µm.

b) Meetsysteem (met trilspiegelfrequentie 4 kHz).
Bij een sledensnelheid van 1 mm/s: $\Delta x_3 = \pm 0{,}12$ µm.

c) Thermische uitzetting.
Voor tegelijk gemaakte fotomaskers: $\Delta x_4 = \pm 0{,}08$ µm.
Voor achtereenvolgens gemaakte fotomaskers: $\Delta x_5 = \pm 0{,}15$ µm.

Op basis van deze gegevens kunnen wij de te verwachten totale repeteerfout schatten door een sommering volgens:

$$\Delta x_{\text{tot}} = \sqrt{\Sigma (\Delta x_n)^2}.$$

Voor tegelijk gemaakte fotomaskers vindt men zodoende:

$$\Delta x_{\text{tot}} = \sqrt{\Delta x_2^2 + \Delta x_4^2} = \pm 0{,}1 \text{ µm},$$

en voor achtereenvolgens gemaakte fotomaskers:

$$\Delta x_{\text{tot}} = \sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \Delta x_3^2 + \Delta x_5^2} = \pm 0{,}25 \text{ µm}.$$

In hoeverre worden deze verwachtingen door de praktijk bevestigd? Met een comparatoropstelling kan men de relatieve repeteerfout van twee al dan niet tegelijk gemaakte fotomaskers meten; zie hiervoor *fig. 17*. De microscoop M_1 met vaste kruisdraad wordt door verplaatsen van de slede S ingesteld op een zeker ken-

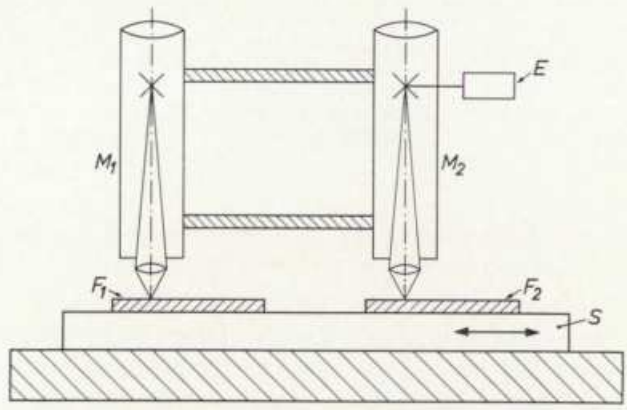


Fig. 17. Comparatoropstelling voor het meten van de repeteerfout van twee fotomaskers F_1 en F_2. Deze liggen op een slede S. Door verplaatsen hiervan wordt de microscoop M_1 met een vaste kruisdraad op een instelkenmerk van F_1 ingesteld, waarna men het schroefmeetoculair E van de microscoop M_2 instelt op het overeenkomstige merk van F_2. Dit wordt herhaald na verplaatsing van de slede over een grote afstand.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

merk van het fotomasker F_1. Het schroefmeetoculair E van de tweede microscoop M_2 wordt daarna ingesteld op het overeenkomstige merk van het fotomasker F_2. De slede S wordt nu over een relatief grote afstand, b.v. 30 mm, verplaatst, en weer wordt M_1 op een kenmerk ingesteld en het meetoculair van M_2 op het overeenkomstige kenmerk. Het verschil tussen de twee aflezingen van het schroefmeetoculair geeft de relatieve repeteerfout voor de beide fotomaskers.

De belangrijkste moeilijkheid bij zulke metingen met een comparator komt van de droge wrijving. Om deze moeilijkheid te elimineren, hebben wij een speciale comparatoropstelling geconstrueerd, waarbij hydrostatische lageringen zijn toegepast. Hiermee kan bij gebruik van optimale instelkenmerken [13] en van microscopen met vergroting 150× de instelling geschieden met een nauwkeurigheid van enkele honderdsten μm. Wij hebben dit geverifieerd door tien achtereenvolgende instellingen van de microscoop M_1 en het schroefmeetoculair E; de op basis van de daarbij gedane aflezingen van E berekende spreiding bedroeg 0,02 μm.

Met een der door ons gemaakte zesvoudige fotorepeteercamera's hebben wij nu achtereenvolgens enkele stellen van zes fotomaskers gemaakt die voorzien waren van instelkenmerken, geschikt voor de metingen met de comparator. Met de comparator hebben we dan verschillende fotomaskers met elkaar vergeleken betreffende de in *fig. 18* aangegeven afstanden *1-2*, *3-4*, *1-3*, *2-4*, *1-4* en *2-3*. Zoals men ziet, bedroeg zowel de grootste longitudinale als de grootste zijdelingse verplaatsing hierbij 30 mm. De meetresultaten kan men als volgt samenvatten. Bij vergelijken van twee tegelijk gemaakte fotomaskers vindt men repeteerfouten kleiner dan ± 0,05 μm, bij vergelijken van twee achtereenvolgens (met een zelfde projecterend systeem) gemaakte fotomaskers vindt men fouten kleiner dan ± 0,15 μm.

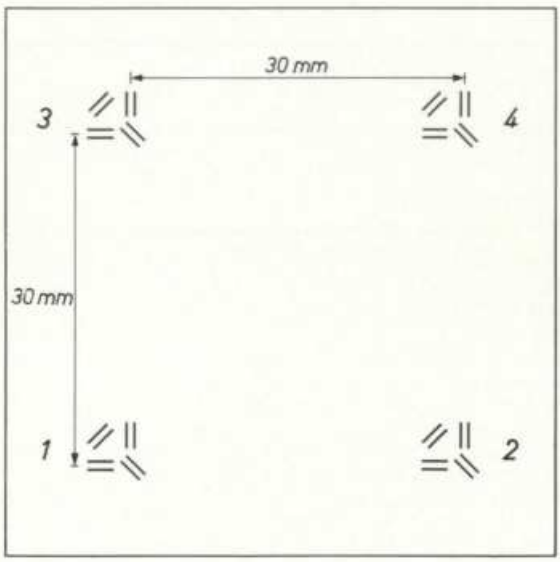


Fig. 18. Meetpunten voor de metingen met de comparator.

Op grond van de principes die toegepast zijn in de door ons ontwikkelde repeteercamera mag men verwachten dat de hier vermelde onnauwkeurigheden bij gebruik in de praktijk ook na lange gebruiksduur van een apparaat niet overschreden zullen worden. Een van de gemaakte zesvoudige repeteercamera's is nu 1½ jaar in gebruik. De bovenvermelde metingen zijn na één jaar gebruiksduur verricht.

Toepassing in de technologie der geïntegreerde schakelingen

De ontwikkelde repeteercamera is gebouwd in twee versies. De eerste, met 20× verkleinende optiek, is bestemd voor fotomaskers voor hoogfrequenttransistors en voor geïntegreerde schakelingen met relatief kleine afmetingen. In een veld van 1,6 mm diameter kunnen hiermee patronen met details ter breedte van 1 μm worden verkregen. *Fig. 19* geeft een voorbeeld van een met

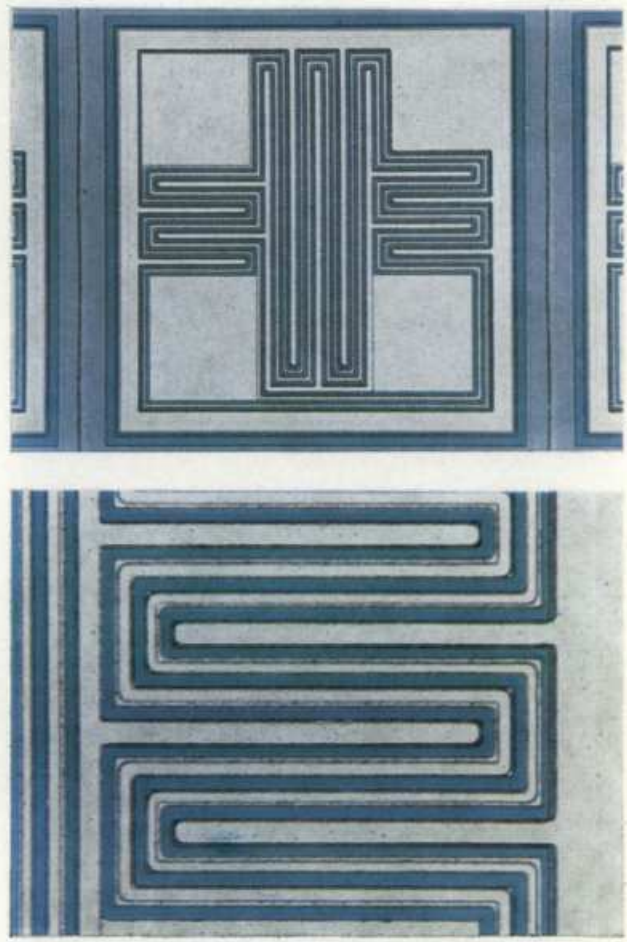


Fig. 19. Met behulp van een der beschreven repeteercamera's gefabriceerde MOS-transistor met een 2 μm brede stuurelektrode. *a*) De transistor compleet; afmetingen 0,5×0,5 mm. *b*) Detail. De lichtgrijze oppervlakken zijn de aluminiumbanen en aansluitvlakken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

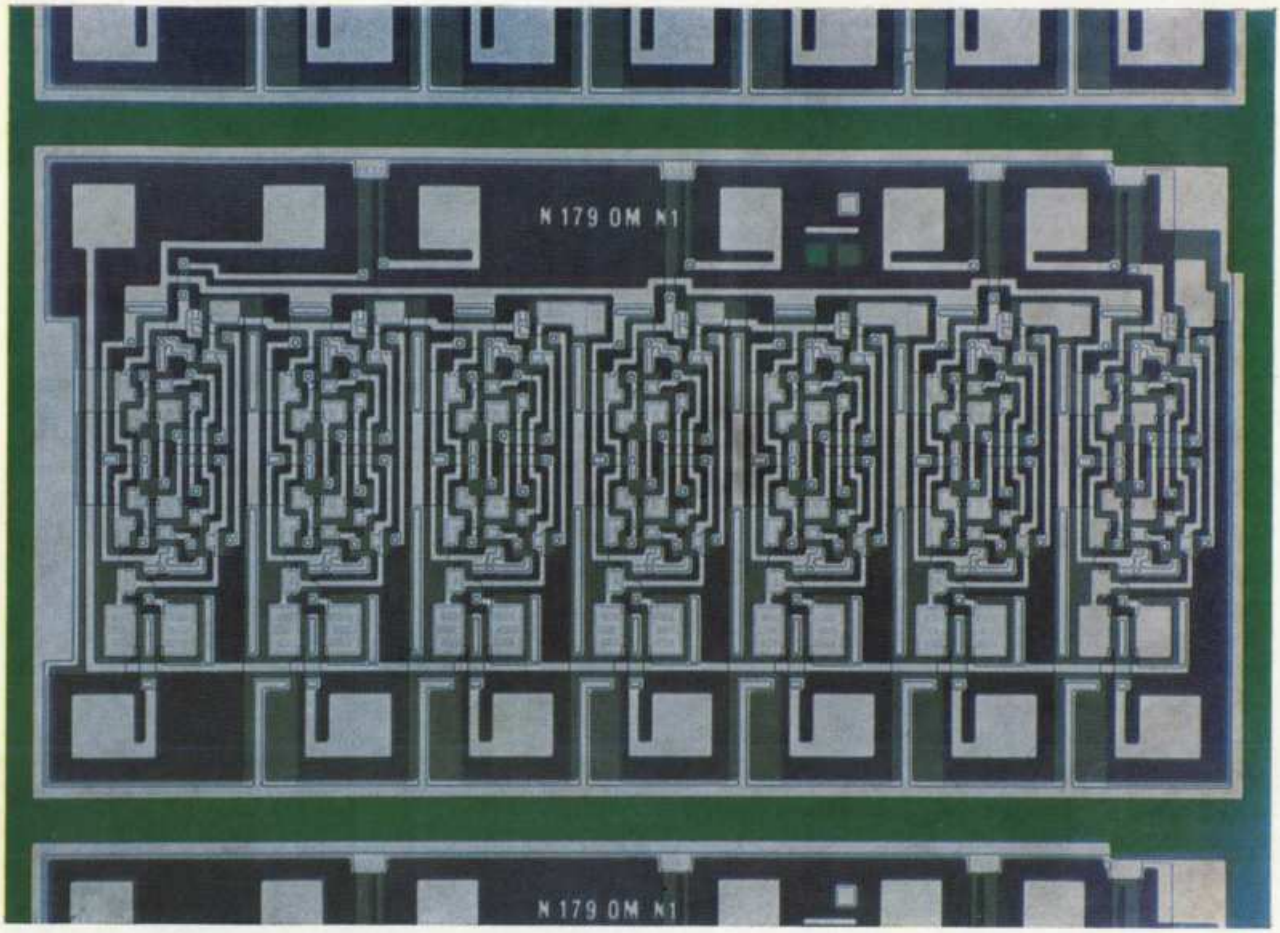


Fig. 20. Een complete geïntegreerde schakeling (binaire deler), gemaakt met behulp van een der beschreven repeteercamera's. Afmetingen 2,0 × 1,08 mm.

behulp van deze repeteercamera gefabriceerde MOS-transistor met 2 μm brede stuurelektrode. In het fotomasker wordt hiervoor een 1 μm brede lijn gebruikt. Bij het etsen in het SiO_2-huidje, dat 0,6 μm dik is, krijgt men door het „onder-etsen" een lijn van 2 μm breedte.

De andere versie heeft een verwisselbare optiek voor een verkleining van 10× of 4× en dient voor het maken van fotomaskers voor uitgebreidere geïntegreerde schakelingen. Hiermee kunnen in velden van resp. 4,3 en 10 mm diameter lijnen ter breedte van resp. 2 en 3 μm worden verkregen. *Fig. 20* geeft een voorbeeld van een met behulp van deze repeteercamera gemaakte grotere geïntegreerde schakeling.

Tot de ontwikkeling van de beschreven repeteercamera hebben vele medewerkers van dit Laboratorium en van de Hoofdindustriegroep Elcoma (Electronic Components and Materials) bijgedragen. In het bijzonder dient te worden vermeld het aandeel dat A.G. Bouwer van de fijnmechanische ontwerp- en bouwgroep van dit Laboratorium hierin heeft gehad.

Samenvatting. Voor het fotografische procédé waarmee een geïntegreerde schakeling wordt vervaardigd heeft men een stel uiterst nauwkeurig op elkaar passende fotomaskers nodig. Deze worden door fotografische verkleining van maskerpatronen gemaakt, waarbij men voor massaproduktie van de desbetreffende schakeling 100 tot 10 000 beeldjes van het patroon, elk ter grootte van b.v. 1 × 1 mm, in één fotomasker aanbrengt. Het vervaardigen van de fotomaskers gebeurt volgens een thans veel gebruikte methode in een repeteercamera, die men meervoudig construeert om een aantal fotomaskers tegelijk te kunnen maken. In het artikel wordt een zesvoudige repeteercamera beschreven, die uitgerust is met hydrostatisch gelagerde sleden en een nieuw rastermeetsysteem voor het besturen van de beweging hiervan. Door talrijke verfijningen, zowel in de lagering en de verplaatsingsmeting als in de justering van de objectplaten met de maskerpatronen en de focussering van de objectieven, en door een rigoureuze temperatuurbeheersing is de totale „repeteerfout", d.i. de fout bij het op elkaar leggen van (tegelijk of na elkaar gemaakte) fotomaskers, beperkt tot ± 0,2 micron. Dit wordt met voorbeelden geïllustreerd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het gebruik van digitale schakelingen bij datatransmissie

P. J. van Gerwen

Onder datatransmissie verstaat men het overbrengen van digitale signalen in een zodanige vorm dat zij desgewenst direct aan een computer kunnen worden toegevoerd. Door het snel toenemende gebruik van computers is het belang van een snelle en betrouwbare overbrenging van deze signalen sterk toegenomen. In dit artikel wordt aangetoond dat digitale schakelingen bij het overbrengen van datasignalen via normale telefoonverbindingen voordelen bieden ten opzichte van de conventionele, met spoelen en condensatoren samengestelde schakelingen. Een overzicht van hiervoor uitgewerkte digitale schakelingen wordt gegeven. Door het gebruik van dergelijke schakelingen is het mogelijk gebleken een zender voor datasignalen uit te voeren als een geïntegreerde schakeling op een kristalplaatje van enkele vierkante millimeters.

De computertechniek heeft de laatste jaren een belangrijk nieuw facet gekregen: de combinatie van computer en telecommunicatie. Men stelt b.v. ter wille van het zo economisch mogelijk gebruik een computer op een centrale plaats op en verbindt hem met een aantal andere, meer of minder ver verwijderde, plaatsen waar zich de gebruikers bevinden. De te verwerken informatie moet dan b.v. via een telefoonlijn aan de computer worden toegevoerd, en de resulterende informatie op dezelfde wijze aan de gebruiker. Dezelfde situatie doet zich voor bij het gebruik van een computergeheugen als centraal boekingsorgaan, b.v. van een bank. Door verbinding met dit geheugen kunnen de filialen zonder menselijke tussenkomst beschikken over informatie betreffende de saldi van de cliënten en dus onmiddellijke betalingsopdrachten accepteren.

Voor deze werkwijze is het nodig de informatie („data") over te brengen in een zodanige vorm dat deze direct door de computer te verwerken is; men spreekt dan van *datatransmissie*. Als communicatiemiddel voor lange afstanden komen hierbij uiteraard in aanmerking bestaande verbindingen, met name de telegraaf- en telefoonverbindingen. Kan men deze zonder meer gebruiken voor datasignalen, d.w.z. voor signalen bestaande uit *binaire impulsreeksen*? Telegraafverbindingen zijn weliswaar ingericht voor binaire signalen, maar de per telegraafkanaal beschikbare bandbreedte is zo gering dat de snelheid waarmee de tekens kunnen worden overgebracht voor moderne datatransmissie veel te klein is. Bij telefoonverbindingen is de bandbreedte groter, en deze laten dan ook een grotere snelheid toe, maar om ze te kunnen gebruiken voor binaire impulsreeksen moet nog een extra-bewerking worden toegepast. Immers, telefoonverbindingen zijn ontworpen voor spraak: alleen signalen met frequenties die voor de verstaanbaarheid van belang zijn (300 tot 3400 Hz) worden overgebracht. Datasignalen echter hebben een spectrum dat ook een gelijkstroomcomponent bevat alsmede een aantal wisselstroomcomponenten buiten de genoemde band, o.a. componenten met zeer lage frequenties. Een ander bezwaar komt voort uit het feit dat voor interlokale verbindingen *draaggolftelefoniesystemen* met vele kanalen worden gebruikt. Hierbij bestaat meestal een klein frequentieverschil tussen de draaggolf waarop in een kanaal aan de zendzijde wordt gemoduleerd en die waarmede aan de ontvangkant wordt gedemoduleerd. Een gevolg hiervan is een kleine frequentieverschuiving in het spectrum van de overgebrachte signalen. Bij spraak is dit niet hinderlijk, omdat hierbij alleen de spectrale verdeling van de signalen van belang is. Bij datatransmissie daarentegen is de *vorm* van de signalen van belang, die bepaald wordt door de tijdfunctie. Door de genoemde frequentieverschuiving wordt nu de harmonische relatie tussen de componenten van het spectrum verbroken, waardoor de datasignalen in ontoelaatbare mate kunnen worden vervormd.

Deze vervorming zou verder nog in de hand worden gewerkt door het feit dat de fazekarakteristiek van telefoonverbindingen sterk gekromd is, speciaal aan de randen van het doorgelaten spectrum. Zou men trach-

P. J. van Gerwen, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

ten in een telefoniekanaal signalen met frequenties lager dan 300 Hz over te brengen, dan zouden deze signalen sterk worden vervormd.

De genoemde extra-bewerking, waardoor deze moeilijkheden worden omzeild, bestaat hierin dat men de over te brengen signalen in de zender *moduleert op een eigen draaggolf*, en wel zodanig dat de belangrijkste componenten van het gemoduleerde signaal binnen de voor telefonie beschikbare frequentieband liggen. Door demodulatie in de ontvanger met deze „data-draaggolf" wordt dan het oorspronkelijke signaal weer verkregen. Treedt nu, doordat het signaal een draaggolftelefoniesysteem passeert, een frequentieverschuiving in het spectrum op, dan geldt dat ook voor de datadraaggolf. Zorgt men ervoor dat de datadraaggolf waarmee in de ontvanger wordt gedemoduleerd evenveel verschoven is, hetgeen met gangbare methodes kan gebeuren, dan krijgt het gedemoduleerde datasignaal weer de goede vorm.

Als modulatiemethode kan men amplitude-, frequentie- of fazemodulatie toepassen. Elk van deze methodes heeft voor datatransmissie bepaalde voor- en nadelen, waarop wij hier niet zullen ingaan.

De inrichting van een datasysteem

In *fig. 1* is een blokschema getekend van een conventionele datazender. De binaire elementen van het datasignaal, de „*bits*", worden gewoonlijk aan de zender toegevoerd in tijdsintervallen die worden geregeld door een *kloksignaal*, dat bestaat uit een reeks equidistante impulsen. De frequentie hiervan, de *klokfrequentie*, is dus gelijk aan het aantal bits per seconde, de *bitfrequentie*. Wordt van een kloksignaal gebruik gemaakt, dan spreken wij van *synchrone datatransmissie*. Het kloksignaal kan in de een of andere vorm naar de ontvanger worden overgebracht en hier worden gebruikt voor regeneratie van het reeds met de juiste draaggolffrequentie gedemoduleerde datasignaal.

Om het datasignaal te moduleren op een draaggolf bevat de zender een *modulator*. De draaggolf kan worden opgewekt door een oscillator. Is deze gekoppeld met het kloksignaal, zodat een vaste relatie bestaat tussen de klokfrequentie en de draaggolffrequentie, dan spreken wij van een *volledig gesynchroniseerd datasysteem*. Het is ook mogelijk de draaggolf niet door een eigen oscillator op te wekken, doch deze uit het kloksignaal af te leiden.

Omdat het uitgangssignaal van de zender beperkt moet blijven tot de voor telefonie vastgestelde frequentieband, moeten in de zender *filters* worden gebruikt. Meestal laat men, zoals in fig. 1, het datasignaal, voordat het aan de modulator wordt toegevoerd, een laagdoorlatend filter passeren. Daarna zijn in het datasignaal de componenten met hogere frequenties onderdrukt; het signaal is dan niet langer binair. Het uitgangssignaal van de modulator doorloopt een bandfilter, ter onderdrukking van ongewenste modulatieprodukten. Brengt men beide zijbanden van het gemoduleerde signaal over, dan worden aan dit laatste filter geen zware eisen gesteld. Bij restzijbandmodulatie (zie hieronder) moet dit bandfilter echter tevens één der zijbanden grotendeels onderdrukken. Men moet dan aan het filter bijzondere zorg besteden.

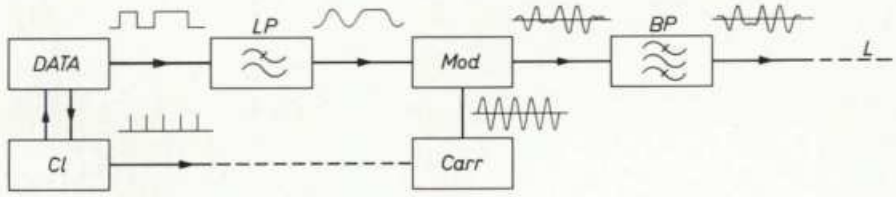


Fig. 1. Blokschema van een conventionele zender voor datatransmissie via een telefoonverbinding. *DATA* bron van de datasignalen, *Cl* bron van de kloksignalen, *Mod* modulator, *Carr* bron van de draaggolf, *LP* laagdoorlatend filter, *BP* banddoorlatend filter, *L* telefoonlijn. Bij de verbindingen tussen de onderdelen is de vorm van de desbetreffende signalen getekend. Als modulatiesysteem is hierbij fazemodulatie aangenomen.

Fig. 2 toont het blokschema van een conventionele *ontvanger* voor datasignalen. Aan de ingangszijde bevindt zich een bandfilter, dat hier dient om storingen buiten de gewenste frequentieband te onderdrukken. Na demodulatie doorloopt het signaal weer een laagdoorlatend filter, waarna met behulp van het kloksignaal de oorspronkelijke vorm van de datasignalen wordt geregenereerd.

Digitale schakelingen

De in de telefonie veelvuldig toegepaste conventionele filters, samengesteld uit spoelen en condensatoren, zijn in principe ook bruikbaar voor datatransmissie, maar er doen zich dan bijzondere problemen voor. Men moet hier nl., behalve aan de *dempingskarakteristiek* (demping als functie van de frequentie), ook aandacht besteden aan de *fazekarakteristiek* (fazeverschuiving als

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

functie van de frequentie). Voor een vormgetrouwe overbrenging van de bits is het gewenst dat de fazeverschuiving evenredig is met de frequentie, dus dat de fazekarakteristiek recht is. (Bij telefonie laat men de fazekarakteristiek meestal buiten beschouwing.) Het maken van conventionele filters voor datatransmissie is daardoor moeilijk, speciaal wanneer een scherpe begrenzing van de frequentieband wordt verlangd en de dempingskarakteristiek dus steile flanken moet hebben. Men is dan gedwongen een fazecorrectie toe te passen.

Geheel nieuwe mogelijkheden zijn thans ontstaan door toepassing van een nieuw principe voor de bouw van filters: men kan, zoals wij nog nader zullen aantonen, signalen in bepaalde frequentiegebieden onderdrukken door het gebruik van *vertragende elementen*. Het blijkt hierbij mogelijk een dempingskarakteristiek met steile flanken te verwezenlijken, terwijl toch de fazekarakteristiek recht is. Dergelijke filters behoeven dan ook geen fazecorrectie. Voor digitale signalen blijken deze filters bijzonder aantrekkelijk te zijn, daar men zich dan voor hun constructie geheel kan baseren op de digitale techniek en als vertragende elementen bistabiele wipschakelingen (flip-flops) kan gebruiken. De werking en toepassing van dergelijke *digitale filters* [1] vormt een der onderwerpen van dit artikel.

In conventionele telecommunicatiesystemen worden ook in de modulatoren gewoonlijk spoelen (transformatoren) toegepast. Ook hiervoor kan men bij datatransmissie met voordeel digitale technieken toepassen. Op enige schakelingen voor digitale modulatoren zullen wij eveneens nader ingaan.

Anders is de situatie bij de *data-ontvanger*. Het gemoduleerde signaal dat hier binnenkomt is niet als digitaal maar als analoog te beschouwen. Het gebruik van digitale schakelingen ligt hier minder voor de hand. Toch blijken de voordelen ervan zo groot te zijn dat ook in data-ontvangers een toenemend gebruik van digitale schakelingen te verwachten is. Dit komt aan het eind van dit artikel ter sprake.

Een snelle uitbreiding van het gebruik van digitale schakelingen wordt mede bevorderd door de ontwikkeling van de *micro-miniaturisatie* van elektronische schakelingen. Digitale schakelingen vereisen nl. vrij grote aantallen elementen. Het is nu mogelijk gebleken deze schakelingen zodanig in te richten dat alleen transistors en weerstanden worden gebruikt, onderdelen die zich goed lenen voor uitvoering in een kristalschakeling (geïntegreerde schakeling). Een groot aantal elementen is dan veel minder bezwaarlijk, en we zullen in hetgeen volgt de realisatie van een datazender bespreken die ondergebracht is op een kristalplaatje van enkele vierkante mm.

Een ander aspect dat het toepassen van digitale schakelingen bij de datatransmissie aantrekkelijk maakt is hun grote *flexibiliteit*. Hiermee bedoelen wij het feit dat een gerealiseerd systeem door combinatie met andere eenheden vaak op eenvoudige wijze kan worden gebruikt voor andere transmissiesnelheden en dat ook andere eigenschappen, b.v. de dempingskarakteristiek van een filter, op eenvoudige wijze kunnen worden veranderd. In de conventionele techniek vereist dit meestal een geheel nieuw ontwerp van de schakeling.

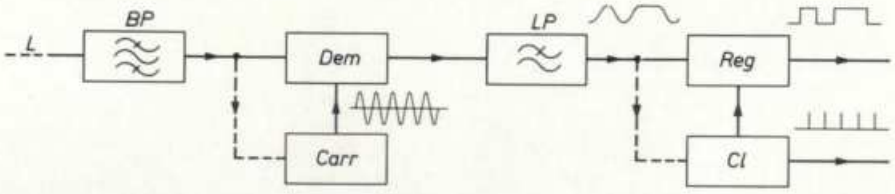


Fig. 2. Blokschema van een conventionele ontvanger voor datasignalen. *L* telefoonlijn, *BP* bandfilter, *Dem* demodulator, *Carr* draaggolf, *LP* laagdoorlatend filter, *Reg* schakeling voor het regenereren van de datasignalen, *Cl* kloksignaalbron.

Transmissiesnelheid en bandbreedte

De binaire elementen van een datasignaal kunnen worden overgebracht met een snelheid die groter is naarmate de beschikbare bandbreedte van de transmissieweg groter is: bij een bandbreedte van B hertz kan men theoretisch $2B$ binaire elementen per seconde overbrengen. Vele van de tegenwoordig gebruikte datasystemen zijn nog ver van deze theoretische grens verwijderd. Behalve de bandbreedte spelen nl. ook de dempings- en fazekarakteristiek van de transmissieweg een rol. Zo kan b.v. een niet-lineaire fazekarakteristiek aanleiding geven tot vervorming, en deze is groter naarmate de transmissiesnelheid groter is. Verder hangt de

[1] Zie P. Leuthold, Filternetzwerke mit digitalen Schieberegistern, Philips Res. Repts. Suppl. 1967, no. 5, ook gepubliceerd in Mitteilungen aus dem Institut für Hochfrequenztechnik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, herausgegeben von Prof. Dr. F. E. Borgnis, 1967, no. 1.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

toelaatbare snelheid af van de vorm waarin het gemoduleerde signaal wordt overgebracht. Bij de bovenvermelde theoretische grens van $2B$ elementen per seconde is ondersteld dat slechts één der zijbanden van het gemoduleerde signaal wordt overgebracht. Veelal brengt men echter beide zijbanden over, waardoor de toelaatbare snelheid een factor 2 kleiner wordt. Een algehele onderdrukking van één der zijbanden is moeilijk te realiseren. Doordat in de datasignalen componenten met zeer lage frequenties voorkomen, ontstaan bij de modulatie signaalcomponenten waarvan de frequentie slechts weinig verschilt van die van de draaggolf. Een filter dat de beide zijbanden scherp scheidt is hierdoor niet eenvoudig te maken. Een tussenweg wordt hier geboden door het toepassen van *restzijbandmodulatie* (vestigial sideband modulation), waarbij één der zijbanden slechts gedeeltelijk wordt onderdrukt [2].

Het bovenstaande had betrekking op een draaggolf die is gemoduleerd met een binair signaal, d.w.z. dat de draaggolf zich in twee verschillende „toestanden" kan bevinden. (Al naar gelang de toegepaste modulatiemethode heeft dit dan betrekking op de amplitude, de frequentie of de faze.) Het blijkt nu dat men een nog grotere snelheid kan bereiken als men zodanig moduleert dat meer dan twee toestanden voor de draaggolf worden gebruikt. Zo kan men met een „quaternair" systeem, waarbij vier verschillende toestanden van de draaggolf voorkomen, een verdubbeling van de snelheid verkrijgen. Een methode om een dergelijke modulatie tot stand te brengen bestaat hierin dat men uitgaat van een datasignaal dat wel digitaal is doch niet binair, en dat dus elementen met verschillende amplitudes gebruikt. (Er bestaan echter ook quaternaire modulatiemethodes waarbij men kan uitgaan van een binair datasignaal.)

Een nadeel van deze methode voor het vergroten van de transmissiesnelheid is het feit dat hierbij de gevoeligheid voor ruis en andere storingen toeneemt. Verder worden nóg hogere eisen gesteld aan de dempings- en fazekarakteristieken van de transmissieweg.

Filters opgebouwd met behulp van vertragingselementen

We hebben hierboven vermeld dat men met behulp van een vertragend netwerk signaalcomponenten met bepaalde frequenties kan onderdrukken. Dit is als volgt in te zien.

Geven we aan een sinusvormig ingangssignaal u_1 een vertraging τ en tellen we dit vertraagde signaal op bij het oorspronkelijke signaal (*fig. 3*), dan luidt de formule voor het uitgangssignaal:

$$u_2 = u_1 \{1 + \exp(-j\omega\tau)\} = 2u_1 \cos \tfrac{1}{2}\omega\tau \exp(-\tfrac{1}{2}j\omega\tau). \quad . \; . \; . \quad (1)$$

De amplitude van u_2 varieert dus als functie van de frequentie volgens een cosinusfunctie. Voor de frequenties waarvoor geldt $\cos \frac{1}{2}\omega\tau = 0$ is $u_2 = 0$. Verder is er tussen u_2 en u_1 een fazeverschuiving $\frac{1}{2}\omega\tau$; deze is dus evenredig met de frequentie.

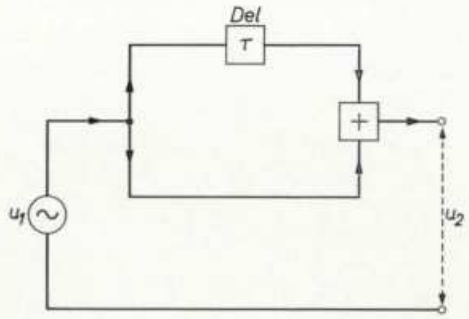


Fig. 3. Wordt een sinusvormig signaal u_1 toegevoerd aan een vertragend element *Del* en het vertraagde signaal opgeteld bij u_1, dan ontstaat een uitgangssignaal u_2 dat bij bepaalde waarden van de frequentie nul is.

Een filter ontstaat nu wanneer men een groot aantal vertragende elementen gebruikt. In *fig. 4* is een serieschakeling getekend van $2n$ elementen die ieder een vertraging τ geven. De uitgangssignalen van de elementen worden in bepaalde verhoudingen opgeteld. Deze verhoudingen worden tot uitdrukking gebracht door het invoeren van gewichtsfactoren C_k $(-n \leqq k \leqq n)$, waarmee de signalen vóór het optellen worden vermenigvuldigd. Is het ingangssignaal weer u_1, dan is het op deze wijze verkregen uitgangssignaal:

$$u_2 = u_1 \sum_{k=-n}^{+n} C_k \exp\{-j\omega(n+k)\tau\} \quad . \quad . \quad (2)$$

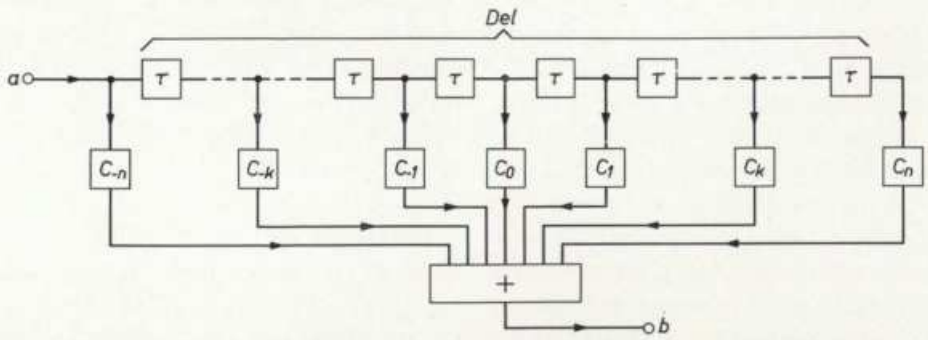


Fig. 4. Serieschakeling van $2n$ vertragingselementen *Del*, ieder met een vertragingstijd τ. De uitgangssignalen van de elementen worden opgeteld in een bepaalde verhouding, die vastgelegd is door de gewichtsfactoren $C_{-n} \ldots C_n$. *a* ingangsklem, *b* uitgangsklem.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Is het vertragingsnetwerk symmetrisch, d.w.z. dat voor de gewichtsfactoren geldt $C_k = C_{-k}$, dan kan formule (2) worden geschreven in de vorm:

$$u_2 = u_1\left[C_0 + 2\sum_{k=1}^{n} C_k \cos k\omega\tau\right] \exp(-j\omega n\tau). \quad (3)$$

De fazeverschuiving tussen u_1 en u_2 is $\omega n\tau$, dus weer evenredig met de frequentie. *De fazekarakteristiek is dus recht.* De amplitudekarakteristiek is:

$$A(\omega) = C_0 + 2\sum_{k=1}^{n} C_k \cos k\omega\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Door de keuze van de gewichtsfactoren kan men de vorm van deze karakteristiek beïnvloeden. Voor een optimale benadering van een voorgeschreven vorm van de amplitudekarakteristiek $A(\omega)$ moeten de gewichtsfactoren voldoen aan:

$$C_k = \frac{\tau}{2\pi}\int_{-\pi/\tau}^{\pi/\tau} A(\omega)\cos k\omega\tau \, d\omega. \quad . \quad . \quad (5)$$

Een exacte realisatie van de voorgeschreven vorm $A(\omega)$ krijgt men in het algemeen (met de aldus gekozen gewichtsfactoren) alleen indien $n = \infty$, dus met oneindig veel vertragende elementen. Het werkelijk te realiseren aantal is uiteraard beperkt; het wordt gekozen in overeenstemming met de gewenste mate van benadering.

Uit de formules (3) en (4) zien we dat de beschouwde vertragingsnetwerken, met de ingevoerde symmetrievoorwaarde $C_k = C_{-k}$, alle amplitudekarakteristieken kunnen leveren die kunnen worden voorgesteld door een reeks van Fourier met uitsluitend cosinustermen. Dit houdt in dat A een periodieke en even functie is van ω. In *fig. 5* is een dergelijke amplitudekarakteristiek weergegeven. De periode f_r is gelijk aan $1/\tau$. In het algemeen kiest men τ zo klein als met het gekozen aantal elementen mogelijk is zonder dat de benadering van $A(\omega)$ te slecht wordt. De frequentie f_r wordt dan zo groot dat het gemakkelijk is het doorlaatgebied te beperken tot één der in de figuur aangegeven gebieden. Men kan b.v. de signalen met frequenties rondom f_r, $2f_r$, enz. met een eenvoudig *RC*-netwerk onderdrukken en alleen het laagste doorlaatgebied handhaven. Bij een grote waarde van f_r worden dan in dit gebied de amplitude en faze van de signalen niet noemenswaard beïnvloed. Men heeft aldus een laagdoorlatend filter verkregen met een rechte fazekarakteristiek. Op overeenkomstige wijze kan men een bandfilter maken.

Een rechte fazekarakteristiek ontstaat ook als men de gewichtsfactoren zodanig kiest dat $C_k = -C_{-k}$ is. Uit (2) volgt dat in dit geval de amplitudekarakteristiek bestaat uit een reeks met alleen *sinus*termen. Nemen we ter vereenvoudiging aan dat het aantal vertragingselementen oneindig groot is, dan wordt de karakteristiek gegeven door:

$$A(\omega) = 2\sum_{k=1}^{\infty} C_k \sin k\omega\tau. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Deze wordt exact gerealiseerd met gewichtsfactoren C_k volgens de formule:

$$C_k = \frac{\tau}{2\pi}\int_{-\pi/\tau}^{\pi/\tau} A(\omega)\sin k\omega\tau \, d\omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Uit formule (2) volgt verder dat in dit geval de fazeverschuiving tussen ingangs- en uitgangssignaal, behalve een deel dat evenredig is met de frequentie, ook een constant deel van 90° bevat. Hiervan kan gebruik worden gemaakt voor het opwekken van signalen met éénzijbandmodulatie [3].

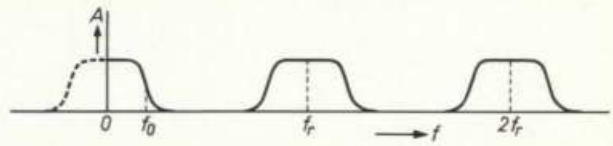


Fig. 5. Amplitudekarakteristiek van een filter met vertragingselementen. Deze karakteristiek kan worden voorgesteld door een Fourier-reeks met uitsluitend cosinustermen. De periode f_r waarmee de doorlaatgebieden herhaald worden is gelijk aan $1/\tau$ (waarbij τ de vertragingstijd van de elementen is); de afsnijfrequentie van het eerste doorlaatgebied is met f_0 aangegeven. Om alleen het eerste doorlaatgebied te krijgen, kan men de overige door een zeer eenvoudig filter onderdrukken.

Filters die volgens het beschreven principe zijn gemaakt staan bekend als „transversal filters" [4]. Aan een algemene toepassing van dergelijke filters staat in de weg dat verliesarme vertragende elementen met spoelen en condensatoren voor analoge signalen moeilijk te maken zijn. Een ander bezwaar vormen de grote afmetingen die dergelijke filters krijgen door het grote aantal vertragende elementen dat nodig is.

Digitale filters

Beide hierboven genoemde bezwaren vervallen wanneer men filters wil maken die uitsluitend voor digitale signalen bestemd zijn. Als vertragende elementen kan men dan bistabiele wipschakelingen gebruiken. Deze worden in serie geschakeld en er ontstaat dan in feite

[2] Een volledige onderdrukking van één der zijbanden, om te komen tot een verdubbeling van de transmissiesnelheid, is mogelijk als men op het datasignaal een speciale codering toepast, waardoor in het gemoduleerde signaal de componenten in de omgeving van de draaggolf worden onderdrukt. Zie hiervoor P. J. van Gerwen, On the generation and application of pseudo-ternary codes in pulse transmission, Philips Res. Repts. **20**, 469-484, 1965.

[3] P. Leuthold en F. Tisi, Ein Einseitenbandsystem für Datenübertragung, Archiv elektr. Übertr. **21**, 354-362, 1967.

[4] Zie H. E. Kallmann, Transversal filters, Proc. I.R.E. **28**, 302-310, 1940.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

een *schuifregister* (zie *fig. 6*). Het omschakelen van de wipschakelingen, waardoor het digitale signaal door het schuifregister wordt voortbewogen, gebeurt door stuurimpulsen. De frequentie hiervan dient hoger te zijn dan de klokfrequentie van het datasignaal. Bij voorkeur kiest men de frequentie van de stuurimpulsen een geheel aantal malen de klokfrequentie. Gaat men dan b.v. uit van een oscillator die de stuurimpulsen levert, dan kan men door frequentiedeling hieruit de kloksignalen verkrijgen. Omgekeerd kan men ook de stuurimpulsen door frequentievermenigvuldiging afleiden uit het kloksignaal, of de stuurimpuls-oscillator afgezien van de zojuist genoemde condensator, bijzonder geschikt om uitgevoerd te worden als geïntegreerde schakeling. Hierbij is nl. de onderlinge verhouding van de weerstanden veel nauwkeuriger vast te leggen dan de absolute waarde ervan.

Omdat een digitaal filter met een schuifregister veel eenvoudiger is te maken dan een filter met een groot aantal vertragende elementen voor analoge signalen, worden tegenwoordig ook voor de laatstgenoemde signalen wel digitale filters gebruikt. Het analoge signaal wordt dan eerst omgezet in een digitaal signaal met behulp van een analoog-digitaal-omzetter. (Men kan

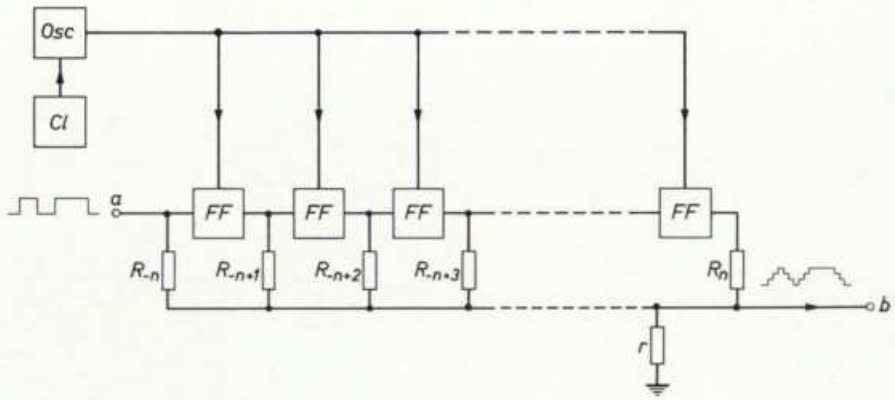


Fig. 6. Digitaal filter, opgebouwd met een schuifregister dat bestaat uit een serieschakeling van bistabiele wipschakelingen *FF*. $R_{-n} \ldots R_n$ en r vormen een weerstandsnetwerk waarmee de uitgangsspanningen van de wipschakelingen in een bepaalde verhouding worden opgeteld. *Osc* oscillator voor de stuurimpulsen van het schuifregister, *a* ingangsklem, *b* uitgangsklem.

synchroniseren met een hogere harmonische van het kloksignaal.

De gewichtsfactoren voor de uitgangssignalen van de wipschakelingen worden gerealiseerd met een weerstandsnetwerk, bestaande uit de weerstanden $R_{-n}, \ldots, R_n$ en r. De spanning op r is dan evenredig met de som van de signalen. Doordat een wipschakeling twee uitgangssignalen in tegenfaze kan leveren, is men hierbij vrij in de keuze van het teken van de gewichtsfactor. Het uitgangssignaal bevat uiteraard componenten rondom de frequentie van de stuurimpulsen en rondom de hogere harmonischen hiervan. Deze kunnen worden onderdrukt door parallel met r een condensator aan te brengen.

In *fig. 7* is de dempingskarakteristiek weergegeven van een op deze wijze gerealiseerd filter met 24 wipschakelingen. Hierbij is f_r gelijk gekozen aan $10 f_0$. De stippellijn toont de karakteristiek die zou ontstaan bij een oneindig groot aantal elementen.

Het is van belang erop te wijzen dat de gewichtsfactoren, dus ook de vorm van de amplitudekarakteristiek van het filter, bepaald worden door de *relatieve* waarden van de weerstanden. Hierdoor is een dergelijk filter,

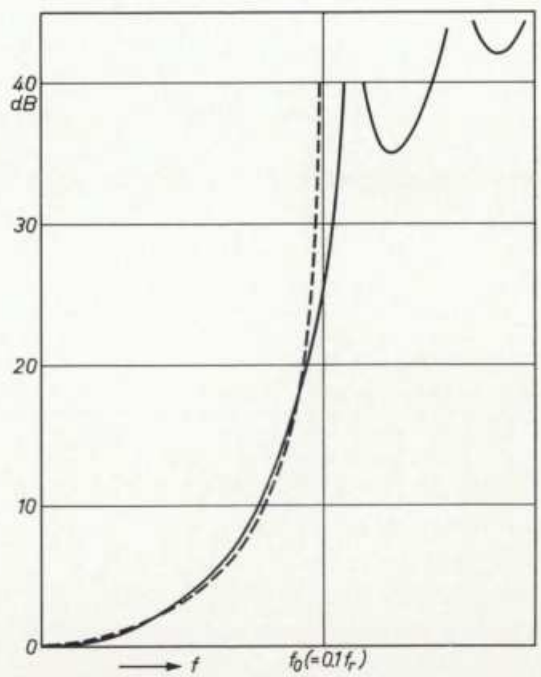


Fig. 7. Dempingskarakteristiek van een digitaal filter met 24 wipschakelingen, waarbij $f_r = 10 f_0$. Zou het aantal wipschakelingen oneindig groot zijn, dan zou de karakteristiek volgens de streeplijn verlopen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

hiervoor impulscodemodulatie of deltamodulatie gebruiken.) Na het filter volgt een decodeerder. Op deze wijze samengestelde filters noemt men *analoog-codefilters*.

Digitale modulatoren

Voor een digitale modulator gaan we uit van een draaggolf in binaire vorm, d.i. een blokspanning, en wel met een periode die een geheel aantal malen past in de dubbele klokperiode van het datasignaal. Ook het datasignaal moet in binaire vorm aan de modulator worden toegevoerd. Een laagdoorlatend filter voor het datasignaal, zoals in fig. 1, kan men dus dan niet toepassen. Het is dan mogelijk met vrij eenvoudige middelen zowel amplitudemodulatie als frequentie- en fazemodulatie tot stand te brengen, zoals we nu zullen laten zien.

Amplitudemodulatie kan men verkrijgen met behulp van een EN-poort met twee ingangsklemmen. Worden aan deze klemmen twee verschillende binaire signalen A en B toegevoerd, waarvan we de ogenblikswaarden met 1 en 0 aanduiden, dan ontstaat aan de uitgangsklem een signaal U, dat de waarde 1 heeft als zowel A als B deze waarde hebben. Is $A = 0$ of $B = 0$ (of $A = B = 0$), dan is ook $U = 0$. In de Boole-algebra duidt men deze functie aan met $A \cdot B$. In *fig. 8* is het verloop getekend van een binair datasignaal A en een „binaire draaggolf" B, waarvan de frequentie (de grondfrequentie, zou men in analoge taal zeggen) tweemaal de klokfrequentie van A is. In het uitgangssignaal $U = A \cdot B$ komt weer de draaggolf voor, doch thans in amplitude gemoduleerd met het datasignaal. Doordat de draaggolf niet sinusvormig is, krijgt men ook de modulatieprodukten van zijn hogere harmonischen. Deze liggen in het algemeen ver buiten de beschikbare frequentieband en kunnen derhalve met een eenvoudig filter worden onderdrukt. Verder komt in U ook het datasignaal zelf voor, en daar A en B unipolaire signalen zijn, bevat U ook een gelijkstroomterm. Het datasignaal ligt in de frequentieband van het over te brengen gemoduleerde signaal; het moet dan ook als een vervorming van het laatstgenoemde signaal worden beschouwd. Het kan echter op eenvoudige wijze worden „verwijderd" door het datasignaal met gehalveerde amplitude van het uitgangssignaal van de EN-poort af te trekken (*fig. 9*). Het uitgangssignaal U bevat dan tevens geen gelijkstroomterm meer. Zoals uit fig. 9 blijkt, is het aldus verkregen signaal niet meer binair, doch ternair (het kent drie niveaus). Het kan dus niet meer direct worden behandeld met een digitaal filter met wipschakelingen; deze kunnen immers alleen binaire signalen verwerken.

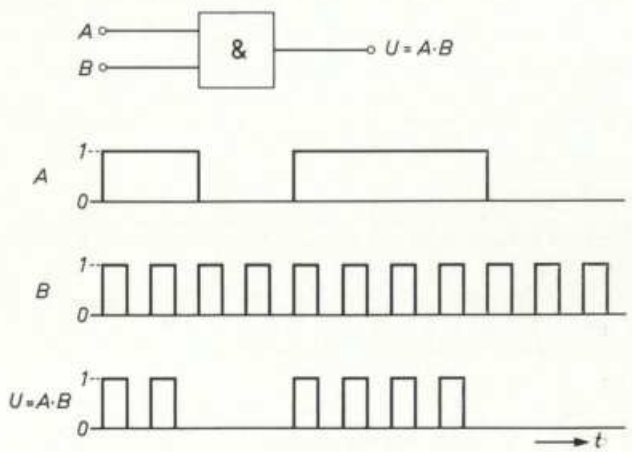


Fig. 8. EN-poort met twee ingangsklemmen. Worden hieraan de binaire signalen A en B toegevoerd, dan ontstaat het uitgangssignaal $U = A \cdot B$. (In deze figuur en in fig. 9, 10, 11 zijn grafische symbolen toegepast die thans internationaal worden aanbevolen; de aanduidingen zijn onder fig. 10 samengevat.)

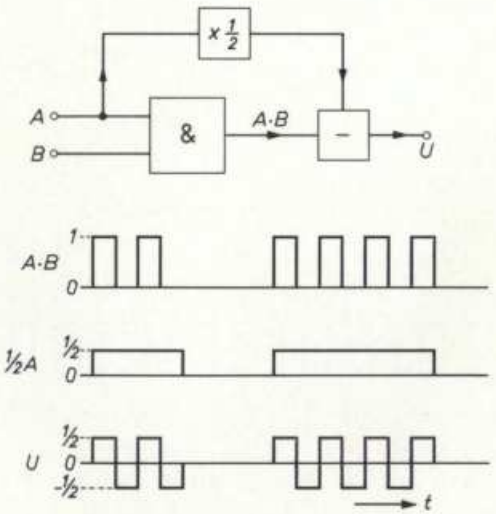


Fig. 9. Door van het uitgangssignaal van een EN-poort het datasignaal A met gehalveerde amplitude af te trekken, wordt een ternair uitgangssignaal U verkregen dat noch het datasignaal noch een gelijkstroomterm bevat, doch alleen de draaggolf, gemoduleerd met het datasignaal.

Om met een digitale schakeling *frequentiemodulatie* te kunnen verkrijgen, moet men beschikken over twee digitale draaggolven met verschillende frequenties. (Deze kunnen door frequentievermenigvuldiging of frequentiedeling uit één oscillator worden verkregen.) De schakeling moet nu zodanig werken dat of de ene of de andere draaggolf wordt doorgelaten, al naar gelang het datasignaal de waarde 1 of 0 heeft. Een voorbeeld van een schakeling hiervoor is getekend in *fig. 10*. Zij is samengesteld uit twee EN-poorten, een OF-poort en een NIET-poort. Op de ingangsklem A sluit men het datasignaal aan en op de klemmen B_1 en B_2 de beide draaggolven. De frequentie van B_1 is hier tweemaal zo

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

groot als die van B_2. De NIET-poort levert het geïnverteerde datasignaal $\bar{A}$. Het uitgangssignaal is nu $A \cdot B_1 + \bar{A} \cdot B_2$. Dit signaal, te zamen met de delen waaruit het is samengesteld, is eveneens in fig. 10 getekend. Het is een digitaal signaal dat van frequentie wisselt telkens als het datasignaal overgaat van de waarde 0 naar 1 of omgekeerd.

Als digitale *fazemodulator* kan een schakeling worden gebruikt die bekend staat als een *„modulo-2-opteller"*. Deze schakeling, die ook *exclusieve OF-poort* wordt genoemd, levert een uitgangssignaal 1 als de ingangssignalen ongelijk zijn. Bij gelijke ingangssignalen (0 of 1) is het uitgangssignaal 0. Dit verband tussen de ingangssignalen A en B en het uitgangssignaal U wordt weergegeven door de vergelijking:

$$U = \bar{A} \cdot \bar{B} + \bar{A} \cdot B.$$

In *fig. 11* is dit signaal getekend, te zamen met de delen waaruit het is samengesteld. Zolang het datasignaal A nul is, is U gelijk aan de draaggolf; heeft A de waarde 1, dan is U gelijk aan de geïnverteerde draaggolf. Wij hebben hier dus inderdaad fazemodulatie.

Bij binaire signalen bestaat een eenvoudig verband tussen fazemodulatie en amplitudemodulatie. Telt men nl. bij een signaal met fazemodulatie de geïnverteerde draaggolf op, dan ontstaat een signaal met amplitudemodulatie. In *fig. 12* zijn getekend het signaal U uit fig. 11, de geïnverteerde draaggolf $\bar{B}$ en de som U' hier-

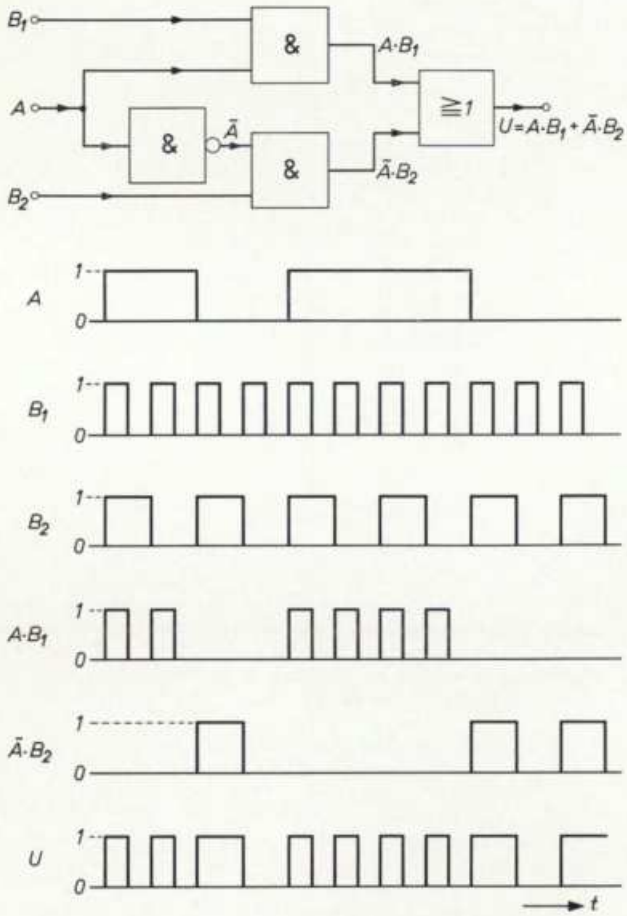
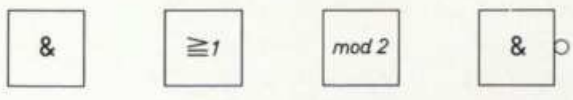


Fig. 10. Digitale frequentiemodulator, samengesteld uit twee EN-poorten, een OF-poort en een NIET-poort, die het geïnverteerde signaal $\bar{A}$ levert. A datasignaal, B_1 en B_2 binaire draaggolven met verschillende frequenties. Het uitgangssignaal U is nu een binair signaal met frequentiemodulatie.



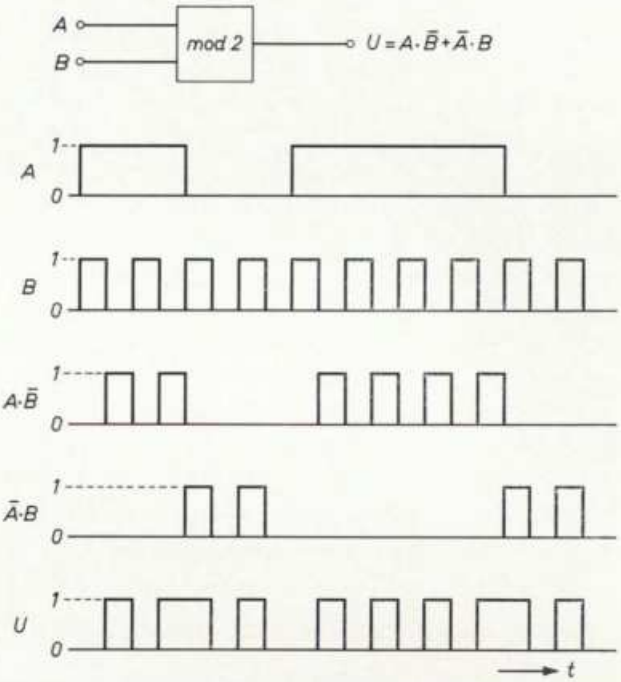


Fig. 11. Exclusieve OF-poort. A datasignaal, B draaggolf. In het uitgangssignaal U is de draaggolf in faze gemoduleerd met het datasignaal.

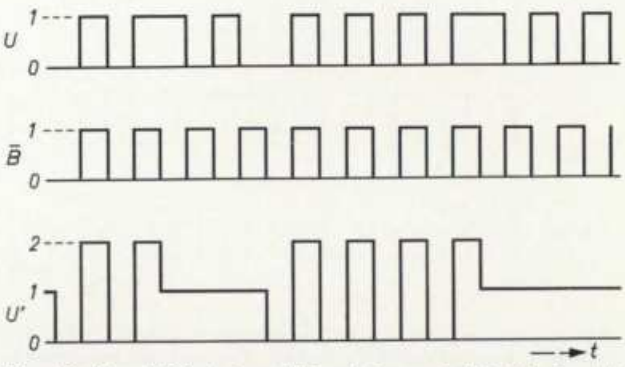


Fig. 12. Door bij het signaal U met fazemodulatie (zie fig. 11) de geïnverteerde draaggolf $\bar{B}$ op te tellen, krijgt men een ternair signaal U' met amplitudemodulatie.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van. We zien dat het laatstgenoemde (ternaire) signaal inderdaad in amplitude is gemoduleerd met het datasignaal *A* uit fig. 11.

De modulatoren die wij hierboven bespraken verschillen, behalve in de digitale techniek, nog in een ander opzicht van modulatoren zoals die in de radiotechniek en andere takken van de elektronica gebruikt worden. In de laatstgenoemde gevallen is in de regel de frequentie van de draaggolf veel hoger dan die van het signaal waarmee deze wordt gemoduleerd. Er ontstaat dan een uitgangssignaal waarvan het spectrum symmetrisch is ten opzichte van de draaggolf. Bij de datatransmissie echter wordt b.v. een draaggolf van 1800 Hz gemoduleerd met een datasignaal met een klokfrequentie van 1200 Hz. (De klokfrequentie en de draaggolffrequentie kunnen zelfs gelijk zijn.) Doordat het datasignaal digitaal is, bevat het hogere harmonischen; de frequenties hiervan zijn in dit geval hoger dan die van de draaggolf. Als nu de draaggolffrequentie een geheel veelvoud is van de halve bitfrequentie, is het spectrum van het gemoduleerde signaal asymmetrisch. Een illustratie hiervan vormt *fig. 13*. Hierin zijn weergegeven het spectrum van een datasignaal, bestaande uit periodieke impulsen (fig. 13*a*), en het spectrum dat ontstaat als fazemodulatie wordt toegepast met een draaggolf waarvan de frequentie gelijk is aan de klokfrequentie van het datasignaal (fig. 13*b*). Dit laatste spectrum bestaat uit groeperingen van componenten rondom de draaggolf en om de oneven harmonischen hiervan. De asymmetrie is vooral in het eerstgenoemde gebied duidelijk zichtbaar.

In de regel richt men een datasysteem zodanig in dat alleen het spectrale gebied rondom de draaggolf wordt uitgezonden en de andere componenten door een filter worden onderdrukt. Het in de aanvang gestelde doel, het spectrum in de telefonieband te laten vallen, is dan inderdaad bereikt.

De asymmetrie in het spectrum van het uitgezonden signaal kan storende effecten veroorzaken. Een gevolg hiervan kan b.v. zijn een onderlinge beïnvloeding van de bits van het datasignaal (intern overspreken),waardoor bij het regenereren van het signaal in de ontvanger een kleinere storingsmarge toelaatbaar is. Zonder dieper hierop in te gaan, vermelden wij dat, wanneer de draaggolffrequentie een geheel aantal malen de halve klokfrequentie is, de asymmetrie in het spectrum kan worden opgeheven door middel van een bandfilter dat het gemoduleerde signaal doorloopt (zie fig. 1). Door dit bandfilter een asymmetrische dempingskarakteristiek te geven, kan men weer een symmetrisch spectrum verkrijgen. De vorm van de dempingskarakteristiek van een digitaal filter kan men, zoals wij hebben gezien, beïnvloeden door een bepaalde keuze van de weerstanden die de gewichtsfactoren bepalen (fig. 6).

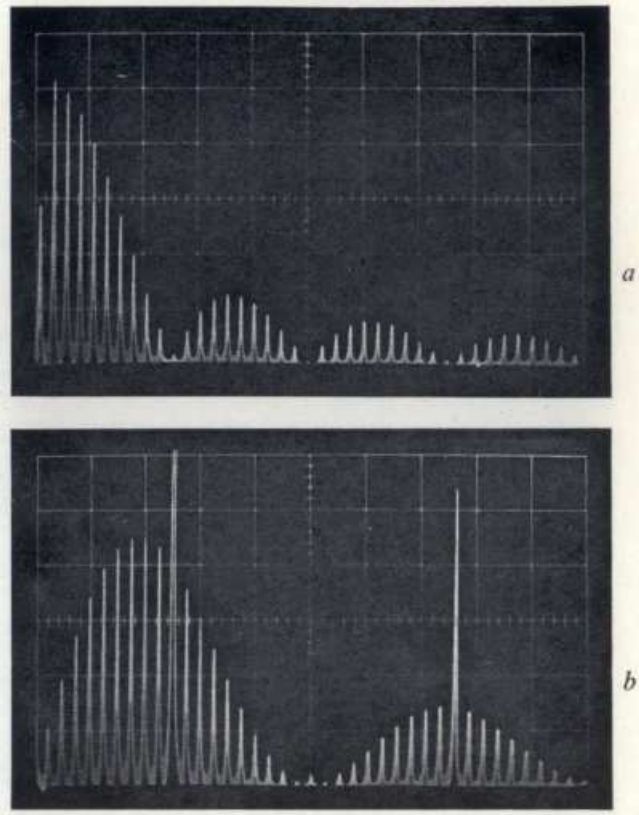


Fig. 13. *a*) Spectrum van een datasignaal dat bestaat uit periodieke impulsen.
b) Spectrum van een signaal met fazemodulatie waarbij de frequentie van de draaggolf gelijk is aan de klokfrequentie van het datasignaal.

Een datazender als geïntegreerde schakeling

Doordat nu zowel voor de modulatoren als voor de filters digitale schakelingen kunnen worden gebruikt, waarin geen spoelen en slechts een enkele condensator voorkomen, kan een datazender vrijwel in zijn geheel als geïntegreerde schakeling worden uitgevoerd. *Fig. 14* toont het blokschema van een restzijbandzender, waar-

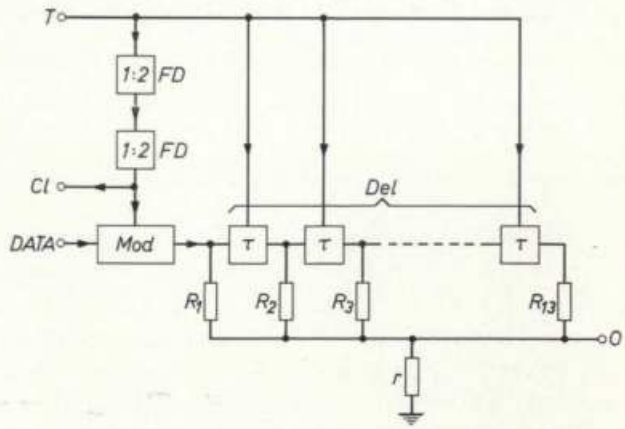


Fig. 14. Blokschema van een datazender met fazemodulatie. *Mod* modulator, *FD* frequentiedelers, *Del* schuifregister bestaande uit 12 wipschakelingen, *T* aansluiting voor de stuurimpulsen van het schuifregister, *Cl* kloksignaal, *DATA* datasignaal, *O* uitgangsklem.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de afmetingen in geïntegreerde vorm 2,7×2,1 mm zijn. *Fig. 15* is een (sterk vergrote) afbeelding van de desbetreffende kristalschakeling, die 203 transistors en 172 weerstanden bevat. In de zender zijn opgenomen een modulator voor fazemodulatie, een filter dat twaalf wipschakelingen bevat, en twee frequentiedelers (deelverhouding 1 : 2) waarmee het kloksignaal en de draaggolf kunnen worden afgeleid uit de stuurimpulsen

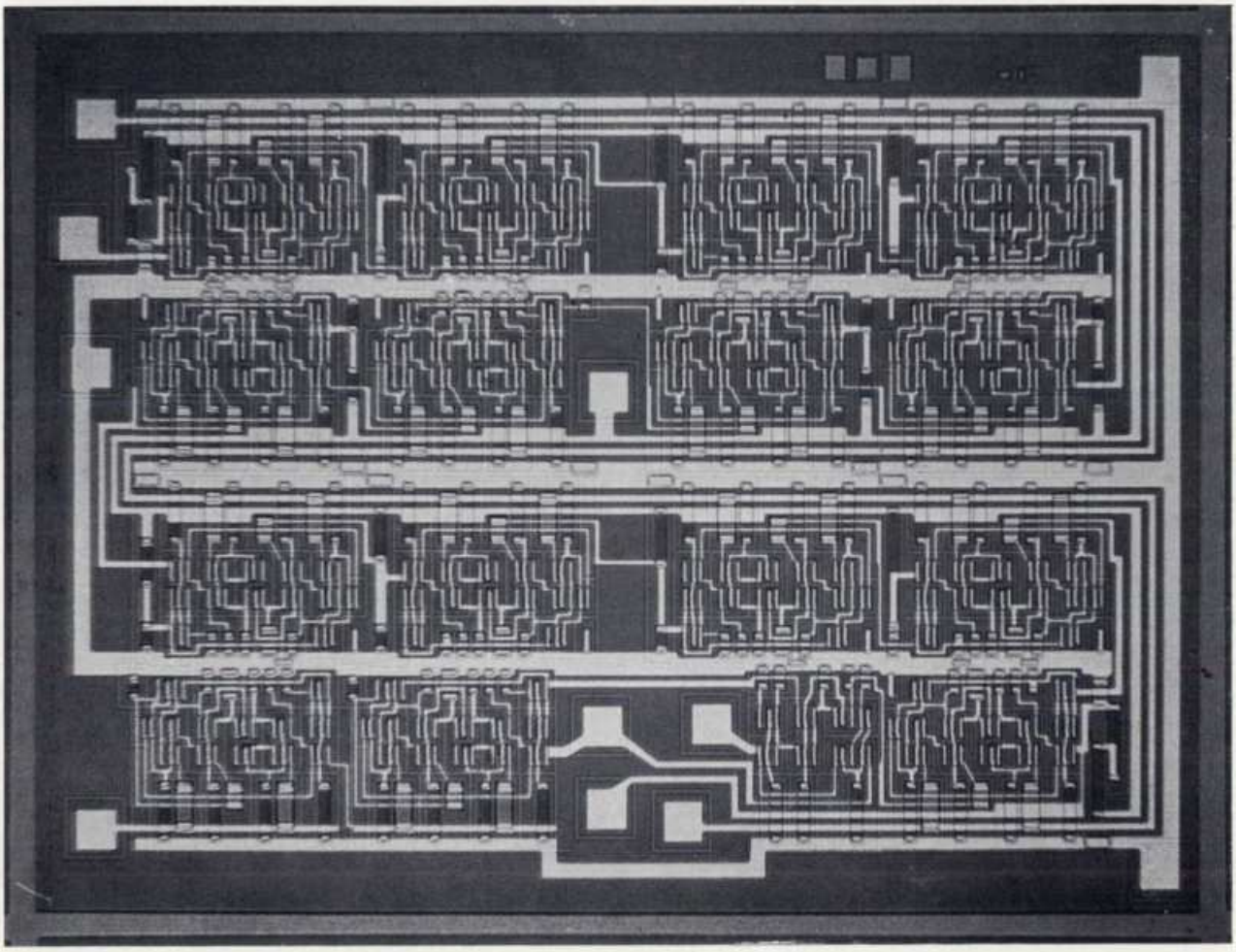


Fig. 15. De datazender van fig. 14 als geïntegreerde schakeling, waarvan de afmetingen 2,7×2,1 mm zijn en die 203 transistors en 172 weerstanden bevat. De bovenste drie rijen bevatten ieder vier wipschakelingen, de onderste rij bevat de modulator en de twee frequentiedelers.

van het filter. Door het gebruik van wipschakelingen met een bijzonder klein energieverbruik [5] is het totale energieverbruik slechts 120 mW. De stuurimpulsen worden geleverd door een oscillator die niet in de schakeling is opgenomen. Is de frequentie van deze oscillator 9,6 kHz, dan kan men een datasignaal met een snelheid van 2400 bits/s overbrengen. De draaggolffrequentie is dan gelijk aan de bitfrequentie en het spectrum van het gemoduleerde uitgangssignaal ligt in het gebied van 600 tot 3000 Hz. Men kan deze zender echter ook gebruiken voor een veel grotere transmissiesnelheid (waarvoor dan een kanaal met een grotere bandbreedte nodig is). Verhoogt men b.v. de oscillatorfrequentie met een factor 20, dan worden ook de transmissiesnelheid en de draaggolffrequentie met deze factor vergroot. De transmissiesnelheid is dan dus 48 000 bits/s. Het spectrum van het gemoduleerde signaal reikt dan van 12 tot 60 kHz.

De flexibiliteit van de zender komt ook hierin tot uiting dat op vrij eenvoudige wijze amplitudemodulatie in plaats van fazemodulatie kan worden verkregen. Wij toonden hierboven reeds aan dat men hiertoe slechts bij het signaal met fazemodulatie de geïnverteerde draaggolf behoeft op te tellen (fig. 12). Er ontstaat dan een ternair signaal; wij vermeldden reeds dat het niet mogelijk is het spectrum hiervan te begrenzen met een digitaal filter, dat is opgebouwd met wipschakelingen. Men kan echter het (binaire) signaal met fazemodulatie eerst

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

het filter laten passeren en pas daarna de geïnverteerde draaggolf erbij optellen. De mogelijkheden om een zender flexibel te maken (althans voor zover hieraan door integratie van het geheel geen grenzen zijn gesteld) willen wij ook nog demonstreren aan de hand van een ander blokschema (*fig. 16*). Voor het afleiden van de klokimpulsen en de draaggolf uit de oscillator die de stuurimpulsen van het schuifregister levert zijn hier drie frequentiedelers getekend, waarvan één een vaste deelverhouding 2 heeft. (Hierdoor is de draaggolffrequentie altijd een geheel aantal malen de halve klokfrequentie.) Door de keuze van de andere deelverhoudingen, m en k, kan men, uitgaande van een vaste oscillatorfrequentie, de zender inrichten voor verschillende transmissiesnelheden. Zo kan men b.v. met een zelfde oscillatorfrequentie kloksignalen met frequenties van 600, 1200 of 2400 bits/s verkrijgen, waarbij nog diverse mogelijkheden bestaan voor de frequentie van de draaggolf. Kiest men b.v. een oscillatorfrequentie van 28,8 kHz, dan ontstaat met $m = 8$ en $k = 3$ een kloksignaal van 1200 bits/s en een draaggolffrequentie van 1800 Hz.

De zender van fig. 16 biedt ook de mogelijkheid om naar verkiezing een signaal uit te zenden met restzijband- of met dubbelzijbandmodulatie. Hiertoe is het schuifregister voorzien van twee weerstandsnetwerken, die met de schakelaars S_1 en S_2 ingeschakeld kunnen worden. Bij een dezer netwerken zijn de weerstanden zodanig gekozen dat de onderzijband wordt doorgelaten, bij het andere de bovenzijband. Worden beide schakelaars gesloten, dan laat men beide zijbanden door. In *fig. 17* zijn de hiermee overeenkomende dempingskarakteristieken weergegeven, die zijn gemeten bij een draaggolffrequentie van 1800 Hz en een kloksignaal van 1200 bits/s. *Fig. 18* toont ten slotte nog enige hiermee corresponderende signalen, nl. het datasignaal, het gemoduleerde signaal (met fazemodulatie), het uitgangssignaal van het filter en hetzelfde signaal nadat hierin de componenten met frequenties in de hogere doorlaatgebieden zijn onderdrukt.

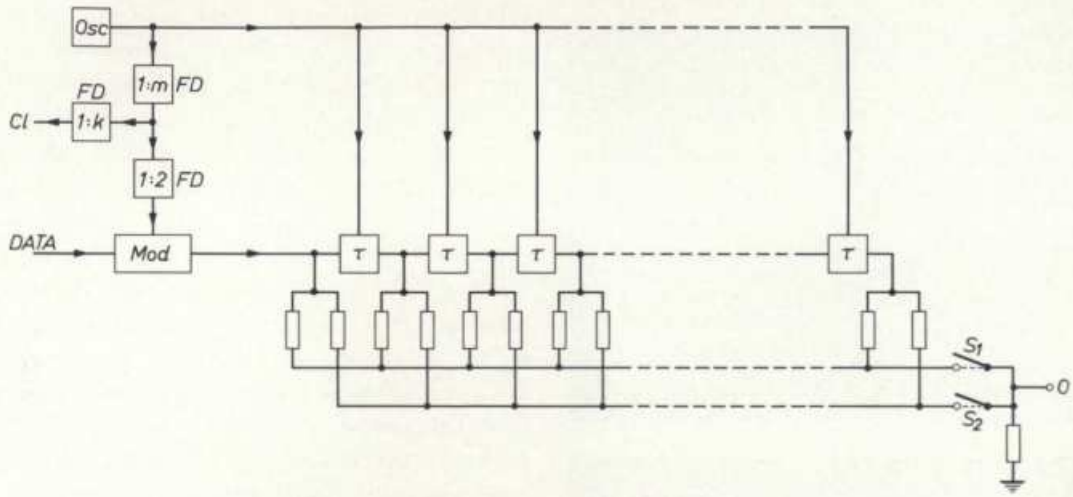


Fig. 16. Blokschema van een meer flexibele datazender. Door middel van de schakelaars S_1 en S_2 kan men naar verkiezing de onderzijband, de bovenzijband of beide zijbanden uitzenden. Door keuze van de deelverhoudingen m en k heeft men een tamelijk grote vrijheid bij het bepalen van de klokfrequentie en de draaggolffrequentie.

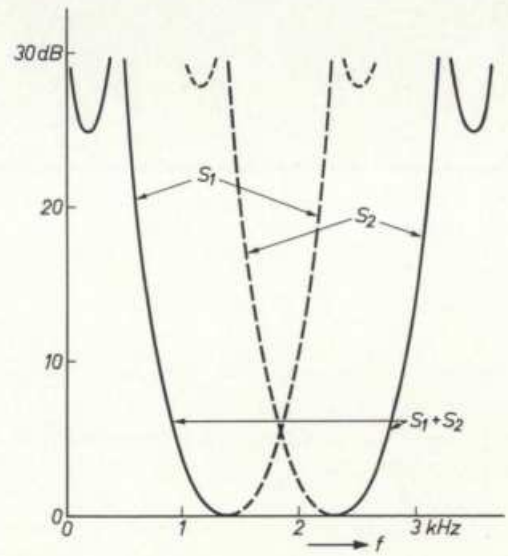


Fig. 17. Dempingskarakteristieken die met de schakeling van fig. 16 kunnen worden verkregen bij een draaggolffrequentie van 1800 Hz en een klokfrequentie van 1200 bits/s. Bij het sluiten van de schakelaar S_1 wordt in hoofdzaak de onderzijband doorgelaten; sluit men S_2, dan laat het filter de bovenzijband door. Zijn beide schakelaars gesloten, dan worden beide zijbanden uitgezonden.

[5] Zie A. Slob, Snelle logicaschakelingen met gering energieverbruik, Philips techn. T. **29**, 371-375, 1968 (no. 12).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

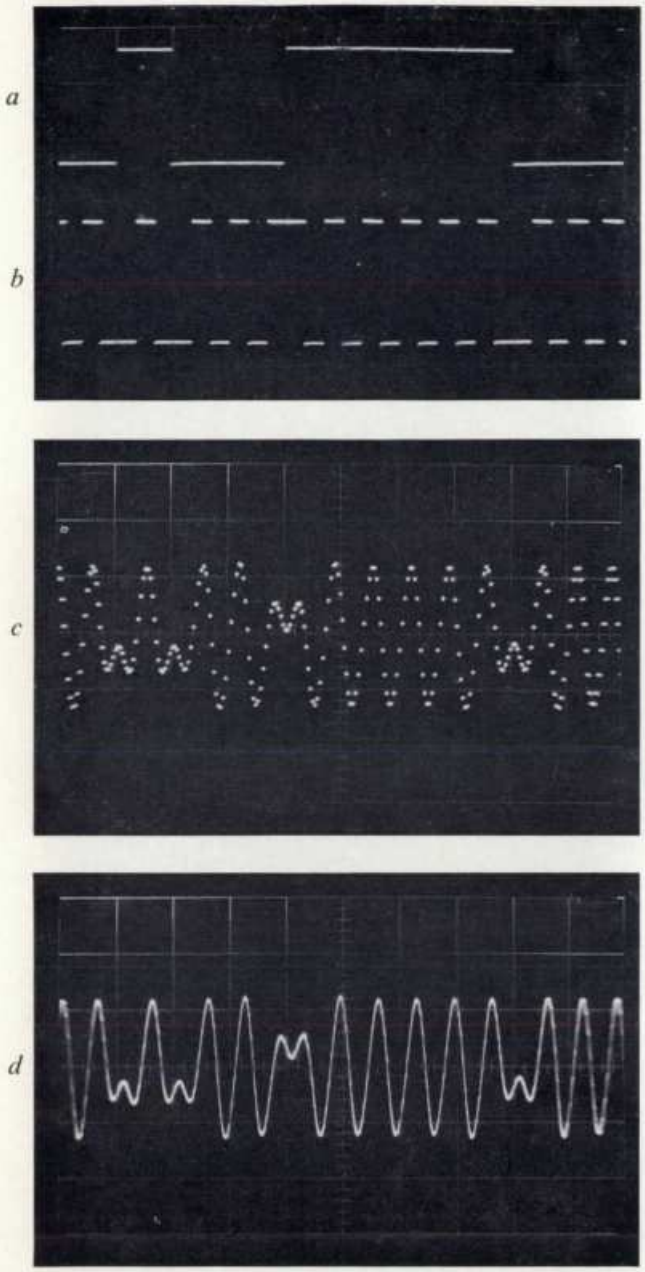


Fig. 18. Signalen die optreden in de schakeling van fig. 16. *a* datasignaal, *b* signaal met fazemodulatie voor het filter, *c* signaal na het filter met componenten in de hogere doorlaatgebieden, *d* signaal dat ontstaat als de laatstgenoemde componenten met een extra-filter zijn onderdrukt.

Digitale schakelingen in data-ontvangers

Wij hebben er reeds op gewezen dat de signalen die een ontvanger voor datatransmissie bereiken via een telefoonverbinding ten gevolge van de beperking in bandbreedte en een eventuele frequentieverschuiving niet meer binair (resp. ternair, enz.) zijn. In conventionele ontvangers worden derhalve in hoofdzaak analoge schakelingen gebruikt. Door de snel voortschrijdende techniek van de geïntegreerde schakelingen ontstaan echter ook hier nieuwe mogelijkheden. Met name is dit het geval bij de filters die het signaal passeert voor en na de demodulator (zie fig. 2). Het gebruik van de hierboven reeds genoemde analoog-codefilters, waarin het analoge signaal via een analoog-digitaal-omzetter aan een digitaal filter wordt toegevoerd en waarbij het uitgangssignaal van dit filter een decodeerder passeert, werd belemmerd door de eis dat het analoge signaal met voldoende nauwkeurigheid digitaal moet worden gecodeerd, waarvoor o.a. de stuurimpulsen van de desbetreffende schuifregisters een vrij hoge frequentie moeten hebben. Door deze hoge frequentie is het gebruik van een groot aantal schuifregisterelementen noodzakelijk. De hieraan verbonden bezwaren verdwijnen echter grotendeels bij het toepassen van geïntegreerde schakelingen, en het is dan ook te verwachten dat in de toekomst het gebruik van analoog-codefilters in ontvangers voor datatransmissie economisch verantwoord zal blijken te zijn. Doordat ook reeds voor andere ontvangerfuncties, met name voor het regenereren van het datasignaal, digitale schakelingen worden gebruikt, zullen dan in de ontvangers, evenals thans reeds in de datazenders, grotendeels digitale schakelingen worden toegepast.

Samenvatting. In conventionele systemen voor datatransmissie worden vrijwel dezelfde schakelingen gebruikt als in andere takken van de elektronica, nl. filters, modulatoren enz. die in hoofdzaak zijn samengesteld uit spoelen en condensatoren. Gebruik makend van het feit dat datasignalen bestaan uit binaire impulsreeksen, kan men echter voor verschillende functies digitale schakelingen gebruiken, die zich goed lenen voor uitvoering als geïntegreerde schakelingen. Filters kan men hierbij maken door gebruik te maken van schuifregisters, en als modulatoren kunnen logicaschakelingen zoals EN-, OF- en NIET-poorten worden gebruikt. Het is op deze wijze mogelijk gebleken een datazender geheel uit te voeren als geïntegreerde schakeling, ondergebracht op een kristalplaatje van 2,7×2,1 mm. Een bijzondere eigenschap van deze schakelingen is de grote flexibiliteit: men kan verschillende eigenschappen van de datazender op eenvoudige wijze veranderen. Ook voor data-ontvangers is te verwachten dat de toepassing van digitale schakelingen zal toenemen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Stoechiometrie

W. Albers en C. Haas

I. Existentiegebied

II. Puntfouten en de beheersing van hun concentraties

III. Het bepalen van existentiegebieden

De historische strijd over de samenstelling van chemische verbindingen (Dalton 1766-1844; Berthollet 1748-1822; Proust 1754-1826; enz.) werd aanvankelijk beslist ten gunste van de constante samenstelling met eenvoudige verhouding der aantallen der samenstellende atomen. Hoewel later de thermodynamica liet zien dat, strikt genomen, bij iedere verbinding de samenstelling binnen een zeker gebied (existentiegebied) kan variëren, bleek het eenvoudige concept der precieze stoechiometrische samenstelling een taai leven te hebben. Moderne onderzoekingen en experimentele methodes hebben het inzicht in de samenstelling van verbindingen verdiept.

Vele fysische eigenschappen variëren sterk met de samenstelling binnen het existentiegebied. Het betreft hier eigenschappen als kleur, diffusie, elektrische geleiding, thermokracht, Hall-effect, fotogeleiding, luminescentie, magnetische susceptibiliteit, laserwerking, enz. De sterke variabiliteit van dergelijke eigenschappen, vooral ook van halfgeleidende en isolerende verbindingen, binnen een soms extreem smal existentiegebied heeft de belangstelling gewekt van de industrie, hetgeen in het recente verleden reeds tot actuele technische toepassingen heeft geleid.

In het onderhavige artikel worden vraagstukken rond stoechiometrie en existentiegebied besproken; in het eerste deel, dat hieronder volgt, wordt aangetoond dat alle verbindingen een existentiegebied hebben, in het tweede deel zal nader worden ingegaan op de hiermee samenhangende puntfouten en op de wijze waarop hun concentraties kunnen worden beheerst, en in het laatste deel zal de bepaling van existentiegebieden worden behandeld.

I. Existentiegebied

Op grond van de normale chemische analyse lijkt aan verbindingen die de elektrische stroom slecht geleiden (isolatoren, halfgeleiders) een exacte verhoudingsformule toegekend te kunnen worden, waarin de aantallen der samenstellende atomen zich verhouden als rationele, meestal eenvoudige, getallen. Deze verhoudingsformule wordt de stoechiometrische samenstelling genoemd [1]. Tot deze groep van verbindingen behoren alle organische vloeibare en vaste verbindingen en een deel der anorganische vloeibare en vaste verbindingen. Daarnaast blijkt dat de groep metallische anorganische verbindingen en legeringen niet een bepaalde stoechiometrische samenstelling hebben, maar vaak over een groot samenstellingsgebied stabiel zijn, d.w.z. een breed existentiegebied vertonen.

Nauwkeuriger experimenten tonen echter aan dat ook de isolerende en halfgeleidende verbindingen een, zij het zeer smal, existentiegebied hebben. Op thermodynamische gronden is in te zien dat alle verbindingen een existentiegebied hebben. Principieel is er geen verschil tussen beide groepen. Dit betekent dat in iedere verbinding, b.v. A_pB_q, een bepaalde hoeveelheid eigen atomen, b.v. A en B, oplosbaar is (althans voor $T > 0$ °K, zie hieronder). Voor kristallijne stoffen wil dit zeggen dat voor $T > 0$ °K altijd een fractie der samenstellende atomen wanordelijk aanwezig is. Dit

Dr. W. Albers, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven; prof. dr. C. Haas, destijds medewerker van hetzelfde laboratorium, thans hoogleraar in de Anorganische Chemie aan de Rijksuniversiteit te Groningen.

[1] Zie b.v. J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekbl. **32**, 58 en 262, 1935; **35**, 852, 1938; **37**, 522, 1940.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

heeft, ook uit technisch oogpunt, zeer belangrijke consequenties. Vele fysische eigenschappen zijn gebaseerd op deze oplosbaarheid; zij vinden hun oorsprong in de eigen puntfouten, en kunnen dus sterk met de samenstelling binnen het existentiegebied variëren. Het is dan ook in vele gevallen onmogelijk de chemisch zuivere verbinding door één bepaald gegeven (b.v. de waarde van de soortelijke elektrische weerstand) te karakteriseren. Wel is het mogelijk bij een bepaalde temperatuur de minimale en maximale grenswaarde aan te geven.

Het is van groot belang de fysische mogelijkheden van een stof te kennen. De afgelopen tien jaar is dan ook door vele onderzoekers gepoogd de maximale oplosbaarheden van de samenstellende componenten, ook in verbindingen met zeer smalle existentiegebieden, als functie van de temperatuur te bepalen.

Dit bepalen van de grenzen van existentiegebieden vormt het onderwerp van het derde deel van dit artikel; de wijze waarop de concentraties van puntfouten en ladingdragers *binnen* het existentiegebied — en daarmee vele eigenschappen van de stof — kunnen worden beheerst is het onderwerp van het tweede deel. Nu volgen eerst enige fundamentele afleidingen.

Fazenevenwichten

Bij gegeven temperatuur T en druk P zullen de chemische evenwichten in een gesloten systeem zich zodanig instellen dat de vrije enthalpie G minimaal is, zodat:

$$(\partial G)_{P,T} = 0. \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Hierbij kunnen zich twee situaties voordoen. De atomen van het systeem kunnen één homogeen lichaam vormen, maar ook kunnen er een aantal homogene delen (vaste, vloeibare en gasvormige), die verschillende toestanden representeren en doorgaans verschillende samenstellingen hebben, gevormd worden. Deze verschillende toestanden, die met elkaar in evenwicht zijn en in contact met elkaar staan via een grensvlak, worden de fazen van het systeem genoemd. Het onderscheiden van verschillende fazen heeft alleen betekenis als deze fazen ook kunnen coëxisteren.

Als twee lichamen met elkaar in evenwicht zijn, zijn hun temperaturen gelijk en tevens hun drukken, aangezien lichamen in evenwicht gelijke en tegengestelde krachten op elkaar uitoefenen via het grensvlak. Men kan het systeem een kleine verandering laten ondergaan door verandering van de temperatuur dT, door verandering van de druk dP, maar ook door een kleine hoeveelheid stof dn toe te voegen. De verandering van de vrije enthalpie is dan:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dn, \quad \ldots \quad (2)$$

waarbij S de entropie, V het volume, T de absolute temperatuur en μ de chemische potentiaal van de stof is.

Bevat de stof atomen of atoomgroepen van verschillende soort i, dan kan men deze afzonderlijk toevoegen, zodat verg. (2) gegeneraliseerd wordt tot:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu(i)\,dn(i), \quad \ldots \quad (3)$$

waarin $\mu(i)$ de chemische potentiaal van de atoomsoort i is. Uit verg. (3) volgt door integratie bij constante P en T:

$$G = \sum_i \mu(i)\,n(i). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Uit verg. (1) kunnen nog een aantal evenwichtsbetrekkingen afgeleid worden. De atomen i kunnen in verschillende toestanden voorkomen, b.v. in twee toestanden, aan te duiden met I en II. Door het in evenwicht verkerende gesloten systeem met toestanden I en II op te vatten als de som van twee open deelsystemen I en II (waartussen stofuitwisseling mogelijk is) met vrije enthalpieën G_I en G_{II}, geldt bij overgang van een fractie $dn(i)$ van I naar II volgens verg. (1) en (3):

$$\partial G_{tot} = 0 = \partial G_I + \partial G_{II} = \{\mu(i_I) - \mu(i_{II})\}\,dn(i),$$

waaruit volgt:

$$\mu(i_I) = \mu(i_{II}). \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

(∂ betekent dat bij de variatie alle andere variabelen constant gehouden worden.) In evenwicht zijn de chemische potentialen van component i in toestand I en II dus gelijk.

Voor een tweefazenevenwicht in een binair systeem A-B geldt derhalve:

$$\mu(A_{faze\ 1}) = \mu(A_{faze\ 2}) \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

en

$$\mu(B_{faze\ 1}) = \mu(B_{faze\ 2}). \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

Ook binnen een faze zullen verschillende toestanden voorkomen. In een kristal van een element A bevinden zich de meeste atomen op roosterplaatsen (A_{latt}, toestand I); een kleine fractie echter niet (*A, toestand II, zie hieronder). In evenwicht geldt dus volgens verg. (5):

$$\mu(A_{latt}) = \mu(^*A). \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

Ook in vloeibare en gasvormige fazen kan een atoom in een aantal toestanden voorkomen. Bij voorbeeld in een gas kan in evenwicht voorkomen een A-atoom gebonden aan een ander A-atoom (toestand I) en daarnaast kunnen losse atomen A voorkomen (toestand II), zodat $\mu(A_I) = \mu(A_{II})$. Bij toevoegen van twee atomen A_{II} aan deelsysteem II onder gelijktijdige verwijdering van twee atomen A_I uit deelsysteem I, hetgeen neerkomt op het verwijderen van een A_2-molecuul, geldt:

$$\mu(A_2) = 2\,\mu(A). \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Op dezelfde wijze vindt men:

$$\mu(AB) = \mu(A) + \mu(B), \quad . \ . \ . \quad (10)$$

als in een gasevenwicht atomen A en B zowel vrij als aan elkaar gebonden voorkomen. In verg. (9) en (10) zijn $\mu(A_2)$ resp. $\mu(AB)$ weer gedefinieerd als de verandering van G door toevoegen van uitsluitend A_2 resp. AB. Verg. (9) en (10) gelden ook voor vloeistoffen met dissociatie en vaste verbindingen met opgeloste eigen atomen (wanorde). Immers, de afleiding is algemeen. Er is uitsluitend uitgegaan van het gelijktijdig naast elkaar in evenwicht voorkomen van atomen in verschillende toestanden. Voor een vaste stof met stoechiometrische verhoudingsformule A_pB_q en opgeloste eigen atomen *A en *B geldt dus:

$$\mu(A_pB_q) = p\,\mu(*A) + q\,\mu(*B). \quad . \quad (11)$$

Iedere verbinding vertoont een existentiegebied

Om in een veel-componenten-systeem met behulp van verg. (1) de stabiele concentratiegebieden te vinden, moet G als functie van de samenstelling bekend zijn. Bij een binair mengsel A-B kan de samenstelling aangegeven worden met de samenstellingsbreuk

$$x = n(B)/\{n(A) + n(B)\}.$$

Uit verg. (4) volgt:

$$G = (1 - x)\ \mu(A) + x\,\mu(B). \quad . \ . \quad (12)$$

Voor het bijzondere geval dat er geen wisselwerking tussen de B-atomen optreedt kan worden afgeleid:

$$\mu(B) = \mu^0(B) + RT \ln x \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (13)$$

met $\mu^0(B) = H(B) - TS(B)$,

waarbij x is uitgedrukt in atoomfracties B, en H en S resp. de enthalpie en de entropie per gramatoom van het desbetreffende element zijn. Door variatie van G bij constante P en T volgt met verg. (4) en (3) dat:

$$\sum_i n(i)\,d\mu(i) = 0 \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (14)$$

(de relatie van Gibbs-Duhem), hetgeen met behulp van verg. (12) en (13) geeft $\partial\mu(A)/\partial x = -RT/(1-x)$, zodat:

$$\mu(A) = \mu^0(A) + RT \ln (1 - x) \quad . \ . \quad (15)$$

met $\mu^0(A) = H(A) - TS(A)$.

Oplossingen waarvoor verg. (13) en (15) over het hele concentratiegebied gelden noemt men *ideaal*. Door substitutie van verg. (13) en (15) in (12) volgt dan voor de vrije enthalpie van het ideale mengsel:

$$G = \underbrace{\{H(A) - TS(A)\}(1-x) + \{H(B) - TS(B)\}x}_{l} + \underbrace{RT\{(1-x)\ln(1-x) + x \ln x\}}_{m}, \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (16)$$

bestaande uit een in x lineair gedeelte l en een logaritmische term m, de zg. mengterm, zie *fig. 1*. Deze mengterm is negatief, heeft een minimale waarde $-RT \ln 2$ bij $x = \frac{1}{2}$ en verloopt wegens $\partial m/\partial x = RT \ln\{x/(1-x)\}$ bij $x = 0$ met de helling $-\infty$ en bij $x = 1$ met de helling $+\infty$. Deze oneindige hellingen vormen de grondslag voor de wanorde in alle stoffen voor $T > 0$ °K.

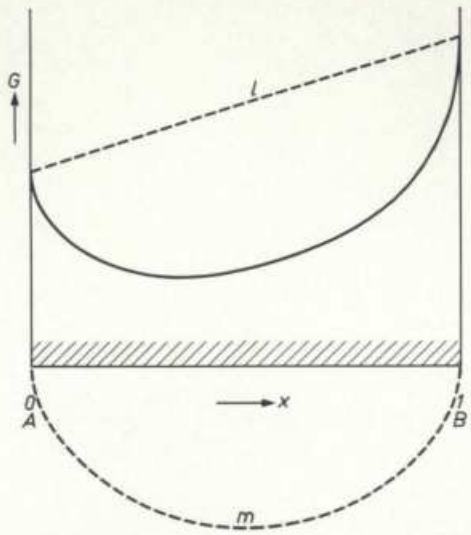


Fig. 1. De vrije enthalpie G als functie van x, de atoomfractie B van een ideaal mengsel A-B, bij constante druk en temperatuur (getrokken lijn). Deze G-x-curve bestaat uit een term l, die lineair is met x, en een zg. mengterm m (onderbroken lijnen). De arcering geeft aan in welk gebied volledige menging optreedt; in dit geval is dit in het gehele samenstellingsgebied.

Voor *niet-ideale* oplossingen is de term l in verg. (16) niet lineair in x. Als de gelijksoortige deeltjes elkaar sterker aantrekken dan de ongelijksoortige, zal de curve van l versus x een bocht naar boven maken (mengen kost warmte; het systeem wordt enthalpie-rijker), hetgeen tot gevolg kan hebben dat de G-x-curve een plooi gaat vertonen (*fig. 2*). In dit geval leidt de evenwichtsconditie (1) tot ontmenging in twee coëxisterende fazen (I en II), waarvan de samenstellingen als volgt gevonden kunnen worden. Uit verg. (12) en de relatie van Gibbs-Duhem (14) volgt:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = \mu(B) - \mu(A). \quad . \ . \ . \quad (17)$$

Substitutie van verg. (17) in verg. (12) geeft:

$$\mu(A) = G - x\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right) . \ . \ . \ . \quad (18)$$

en

$$\mu(B) = G + (1 - x)\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right). \quad (19)$$

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

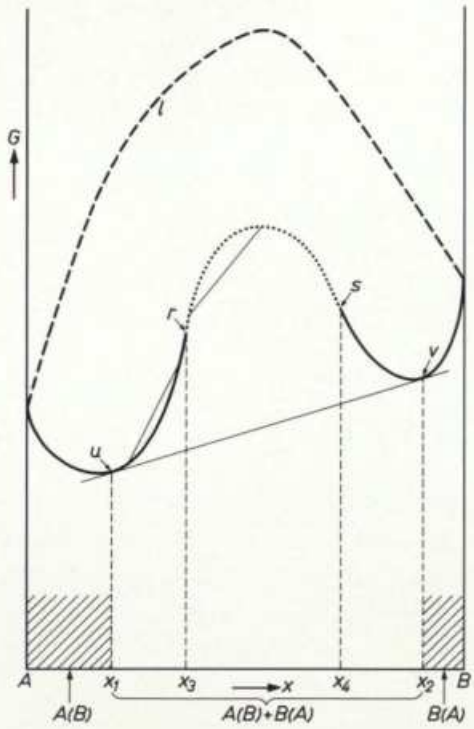


Fig. 2. Overeenkomstige figuur als fig. 1 voor een niet-ideaal systeem (met weglating van de m-curve). A en B hebben dezelfde symmetrie, er vormt zich geen verbinding. De ligging van de raaklijn uv bepaalt de grenzen van ontmeng- en menggebied. A(B) is de faze waarin B opgelost voorkomt in A, en B(A) is de faze waarin A opgelost is in B. Voor de betekenis van r en s en het gestippelde deel van de G-x-curve, zie tekst.

Door combinatie van (6), (7) en (17) verkrijgt men:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x=x_1} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x=x_1} , \quad \ldots \quad (20)$$

als x_1 en x_2 de samenstellingen zijn van de coëxisterende fazen I en II. Uit verg. (18) en (20) volgt:

$$\left(G - x\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x=x_2} = \left(G - x\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x=x_2} . \quad . \quad (21)$$

Uit de verg. (20) en (21) volgt dat x_1 en x_2 gevonden kunnen worden door constructie van een raaklijn, b.v. uv in fig. 2.

Tussen x_1 en x_2 geeft de verticale afstand tussen de G-x-curve en de raaklijn uv het verschil in vrije enthalpie tussen het gemengde en het ontmengde systeem. De G-x-curve tussen de buigpunten r en s, met samenstellingen x_3 en x_4, is gestippeld, om aan te geven dat in dit gebied het gemengde systeem A-B instabiel is: plaatselijke ontmenging op microschaal door fluctuaties doet een verlaging van de vrije enthalpie ontstaan (zie dunne getrokken lijn tussen r en s), zodat een eenmaal opgetreden ontmenging, hoe klein ook, niet meer opgeheven wordt. In de gebieden x_1-x_3 en x_4-x_2 is het systeem metastabiel; immers, een kleine ontmenging wordt hier weer opgeheven (zie dunne getrokken lijn tussen u en r). In deze laatste concentratiegebieden kan het gemengde systeem dus gedurende korte of lange tijd bestaan, b.v. bij invriezen.

Bij het absolute nulpunt $T = 0$ °K valt de mengterm m in verg. (16) weg, zodat ontmenging optreedt in zuiver A en B. Tevens zijn A en B dan volkomen regelmatig opgebouwd. Er is dus geen *A aanwezig naast A_{latt} (verg. 8). Immers, door de aanwezigheid van *A zou in dat geval de entropie een mengterm bevatten van eindige waarde, terwijl het warmtetheorema van Nernst bij $T = 0$ °K eist dat $S = 0$. Voor $T > 0$ °K echter doet de mengterm mee, die bij $x = 0$ en $x = 1$ altijd een sterkere daling van de G-x-curve veroorzaakt (helling oneindig) dan de aan l toe te schrijven stijging (die altijd eindig blijft), zodat ontmenging optreedt in een A-rijke faze waarin B is opgelost: A(B), en een B-rijke faze waarin A is opgelost: B(A). Hieruit volgt dus dat voor $T > 0$ °K iedere stof in meer of mindere mate in iedere stof oplost. Dit is algemeen geldig, ook voor niet-ideale oplossingen, omdat verg. (13) en (15) algemeen geldig zijn voor kleine waarden van x.

In fig. 1 en 2 beschrijft dezelfde G-x-curve zowel A(B) als B(A), hetgeen alleen mogelijk is als deze dezelfde symmetrie hebben [2]. In het algemeen zullen coëxisterende fazen in de vaste stof verschillende symmetrie hebben. De zojuist getrokken conclusies blijven echter van kracht. Stel dat bij gegeven P en T de faze A stabiel is in een kristalstructuur met ruimtegroep I, en de faze B in een structuur met ruimtegroep II, zodat $G(A_I) < G(A_{II})$ en $G(B_{II}) < G(B_I)$. Beschouw b.v. aan de hand van *fig. 3* het geval dat A en B in dezelfde ruimtegroepen ideaal zouden mengen: de onderbroken lijnen l_I en l_{II} zijn recht en de getrokken curven stellen resp. $G(x)_I$ en $G(x)_{II}$ voor. Met behulp van de raaklijnconstructie is onmiddellijk

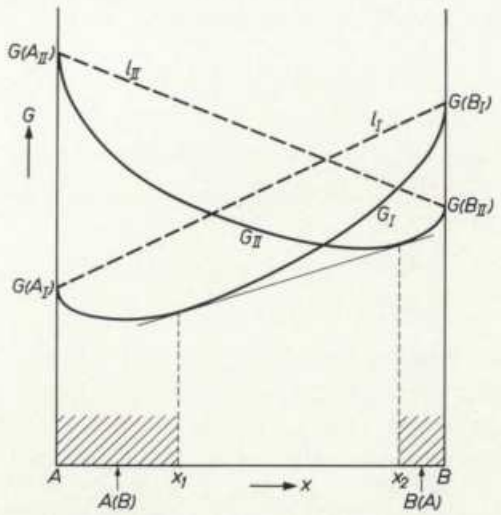


Fig. 3. Overeenkomstige figuur als fig. 1 met verschillende symmetrieën der vaste fazen, aangeduid als I en II.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

te zien dat ook in dit geval bij $T = 0$ °K ontmenging optreedt in puur A en B, maar dat bij $T > 0$ °K altijd A en B wederzijds oplosbaar zijn.

Als de ongelijksoortige moleculen elkaar sterker aantrekken dan de gelijksoortige, buigt de *l*-lijn naar beneden door, doordat nu bij mengen warmte vrij komt. De *G*-*x*-curve zal dan ook dieper doorbuigen dan in het geval van ideaal mengen (fig. 1), en ook in dit geval zal dit voor $T > 0$ °K resulteren in een continu gebied van regelloos mengen van A tot B, dat nu echter op het eerste gezicht ook bij $T = 0$ °K stabiel lijkt. Echter bij $T = 0$ °K eist het warmtetheorema van Nernst dat de entropie $S = 0$, hetgeen een regelloze opbouw der materie uitsluit, zodat ook nu bij $T = 0$ °K volledig geordende (eventueel zeer vele) vaste fazen optreden, gescheiden door (eventueel zeer vele) ontmenggebieden, en waarbij ieder der fazen een precieze samenstelling (en dus geen existentiegebied) bij $T = 0$ °K heeft.

buurt van $x = \xi$ het mengsel veel „oplosmiddel" met samenstelling $A_{1-\xi}B_\xi$ en weinig opgelost *A en *B bevat, met name dat $n(*B)$ en $n(*A) \ll n(A_{1-\xi}B_\xi)$. De samenstelling x is dan gegeven door:

$$x = \frac{\xi n(A_{1-\xi}B_\xi) + n(*B)}{n(A_{1-\xi}B_\xi) + n(*B) + n(*A)}. \quad . \quad (22)$$

Als we [*B] schrijven voor

$$\frac{n(*B)}{n(A_{1-\xi}B_\xi) + n(*B) + n(*A)}$$

en op analoge wijze [*A] gebruiken, dan geldt:

$$\mu(A) = \mu^0(*A) + RT \ln[*A] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

en

$$\mu(B) = \mu^0(*B) + RT \ln[*B]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Combinatie van (11), (14), (17) en (22)-(24) geeft

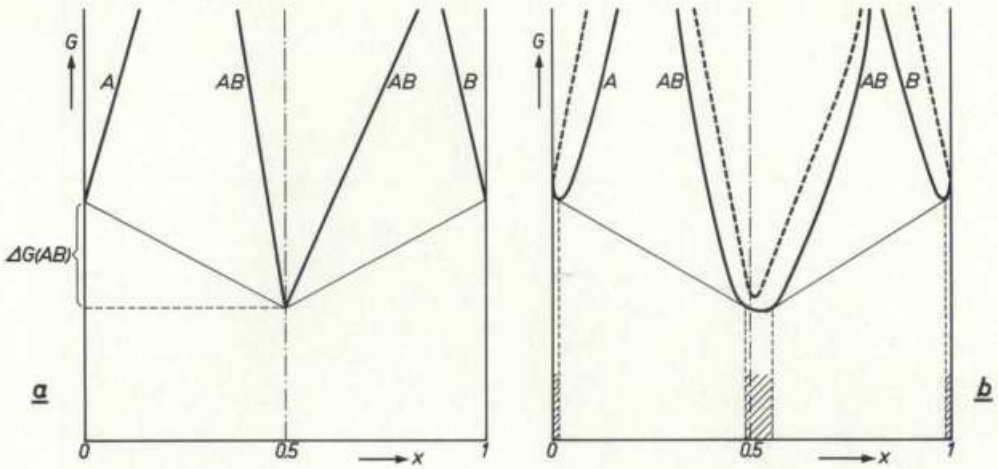


Fig. 4. *G*-*x*-curven van een systeem A-B waarbij verbinding AB stabiel is, *a*) bij $T = 0$ °K, *b*) bij hogere temperatuur. De onderbroken lijnen zijn wederom de *l*-termen; de punt-streeplijn geeft de stoechiometrische samenstelling van AB aan; $\Delta G(AB)$ is de vrije enthalpie van de vorming van AB.

Fig. 4 geeft schematisch de relevante delen weer van de *G*-*x*-curven voor een binair systeem A-B met ontmenging in de vaste toestand waarbij één verbinding stabiel is, nl. die met de stoechiometrische samenstelling AB. Fig. 4*a* geeft de curven bij $T = 0$ °K, en fig. 4*b* bij hogere temperatuur. $\Delta G(AB)$ is de vrije enthalpie van de vorming van AB per gramatoom. Voor $x < \frac{1}{2}$ lost A op in AB, voor $x > \frac{1}{2}$ lost B op in AB. Hieraan beantwoordt het optreden van een knik in de *G*-*x*-curve bij $x = \frac{1}{2}$ bij $T = 0$ °K. Voor $T > 0$ °K verloopt deze curve continu en vertoont geen instulping bij de stoechiometrische samenstelling; d.w.z. in de buurt van de verbinding AB is $\partial^2 G/\partial x^2$ positief.

Dit kan als volgt worden afgeleid voor een verbinding met stoechiometrische samenstelling $A_{1-\xi}B_\xi$. Stel dat in een bepaald samenstellingsgebied in de

voor de kromming van de *G*-*x*-curve in de buurt van ξ:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{x \approx \xi} = \frac{RT}{(1-\xi)^2[*B] + \xi^2[*A]}, \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

hetgeen positief is voor alle waarden van $x \approx \xi$ (zie fig. 4*b*).

Uit verg. (11), (23) en (24) volgt voorts:

$$\exp \frac{\mu(A_{1-\xi}B_\xi) - (1-\xi)\mu^0(*A) - \xi\,\mu^0(*B)}{RT} = \\ = [*A]^{1-\xi}\,[*B]^{\xi} = K, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

waarin de wanorde-evenwichtsconstante K in goede

[2] In dit tijdschrift zal te zijner tijd nader op dit onderwerp worden ingegaan in een artikel „Fazeovergangen en symmetrie".

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

benadering onafhankelijk van de concentratie is omdat $\mu(A_{1-\xi}B_{\xi})$ nauwelijks varieert als de kleine concentraties [*A] en [*B] variëren. Bij $x = \xi$ is $\xi[*A] = (1 - \xi)[*B]$, hetgeen met verg. (26) gesubstitueerd in verg. (25) geeft:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{x=\xi} = \frac{RT}{K\xi^{1-\xi}(1-\xi)^{\xi}}. \quad \ldots\ldots \quad (27)$$

Bij de stoechiometrische samenstelling $x = \xi$ is de bij het absolute nulpunt (fig. 4*a*). Bij het absolute nulpunt heeft een verbinding dus een exact stoechiometrische samenstelling. Voor $T > 0$ °K heeft een verbinding een existentiegebied.

De breedte van het existentiegebied

De volgende factoren bepalen de breedte van het existentiegebied (zie *fig. 5*). Het existentiegebied Δx is breed als:

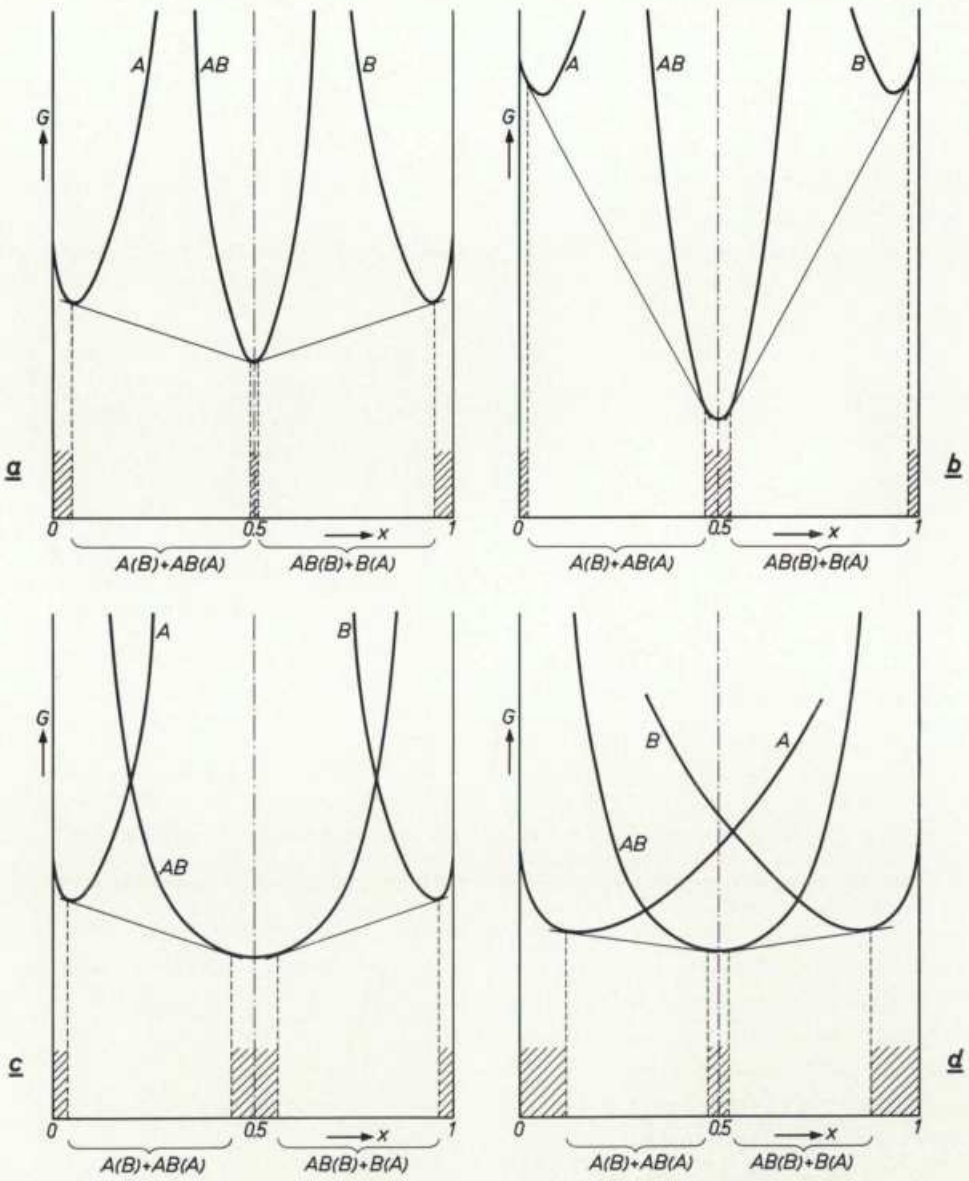


Fig. 5. De breedte van het existentiegebied hangt af van de grootte van de vrije enthalpie van de vorming ΔG(AB) (in *b* groot getekend), de steilheid van de G-x-curve van de verbinding AB (met sterke kromming getekend in *a* en *b*) en van de G-x-curven der belendende fazen A en B (met zwakke kromming getekend in *d*).

G-x-curve dus sterker gekromd naarmate de wanorde kleiner is. Volgens verg. (26) gaat K naar nul als T nadert tot 0 °K. De kromming van de G-x-curve bij de stoechiometrische samenstelling (verg. 27) neemt dus toe bij afnemende T en is oneindig (scherpe punt)

1) de kromming van de curve G(AB) klein is; dit is het geval, zoals juist is afgeleid, als de wanorde-evenwichtsconstante K groot is, d.w.z. als de eigen wanorde groot is, vgl. fig. 5*a* en 5*c*;

2) de vrije enthalpie ΔG(AB) van de vorming van AB

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

groot is (algemeen: als de vrije enthalpie van de vorming der verbinding ten opzichte van de belendende fazen groot is), vgl. fig. 5*a* en 5*b*; *fig. 6* toont het extreme geval dat $\Delta G(AB) < 0$ en de verbinding AB desondanks metastabiel is;

3) de oplosbaarheidsenergie wederzijds van A in B en van B in A groot is (algemeen: als de oplosbaarheidsenergie van A in de B-rijke belendende faze en die van B in de A-rijke belendende faze groot zijn), vgl. fig. 5*c* en 5*d*.

Uit het bovenstaande is het duidelijk dat afhankelijk van het systeem de breedte Δx van een existentiegebied voor $T > 0$ °K alle waarden kan hebben tussen 0 en 1. Dit is experimenteel bevestigd. Men zie hiervoor de voorbeelden in *tabel I*, waarin de orde van grootte van Δx is aangegeven, toenemend van links naar rechts, gaande van isolatoren en halfgeleiders naar metallische fazen.

Tabel I. Orde van grootte van het existentiegebied Δx, aangegeven in atoomfracties, van enkele binaire verbindingen en legeringen [3].

CdTe	PbS	SnS	PbTe	MnTe	Cr_3S_4	SnTe	MnSb	CuAu
10^{-5}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}	1

Het feit dat isolatoren en halfgeleiders een smal en metallische verbindingen een breed existentiegebied hebben wordt in deel III nader besproken.

Algemene vorm van het existentiegebied (doorsnede)

Het fazendiagram weergegeven in *fig. 7* toont schematisch de algemene vorm van het existentiegebied van AB bij gegeven druk P tussen $T = 0$ °K en het congruente smeltpunt T_{congr}, voor het binaire systeem A-B met één vaste verbinding AB, ontmenging in de vaste faze en volledige menging in de vloeibare faze. Deze T-x-doorsnede bij constante druk van de P-T-x-ruimtefiguur kan geconstrueerd worden uit een serie G-x-curven voor de vaste fazen A, AB en B (zie fig. 4) en de G-x-curve van de vloeibare faze (liq), bij gegeven druk en telkens verschillende temperatuur. De verbinding AB is bij de gegeven druk P stabiel tussen de temperaturen $T = 0$ °K en $T = T_{congr}$. Tussen deze temperaturen heeft de breedte van het existentiegebied Δx een eindige waarde. Bij $T = 0$ °K is de breedte van het

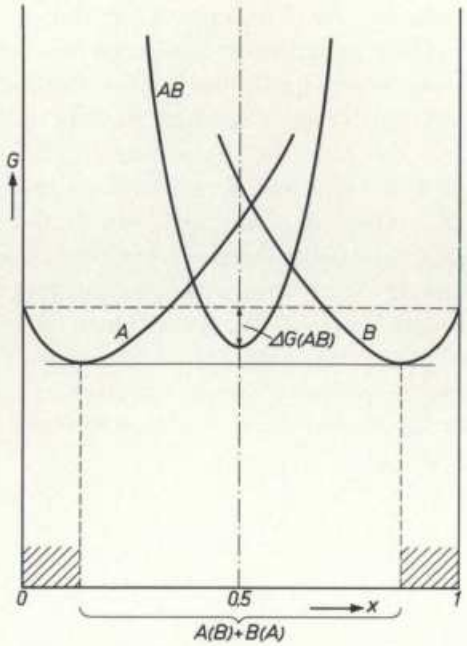


Fig. 6. De G-x-curven voor het bijzondere geval dat $\Delta G(AB)$ negatief is en de verbinding AB desondanks metastabiel.

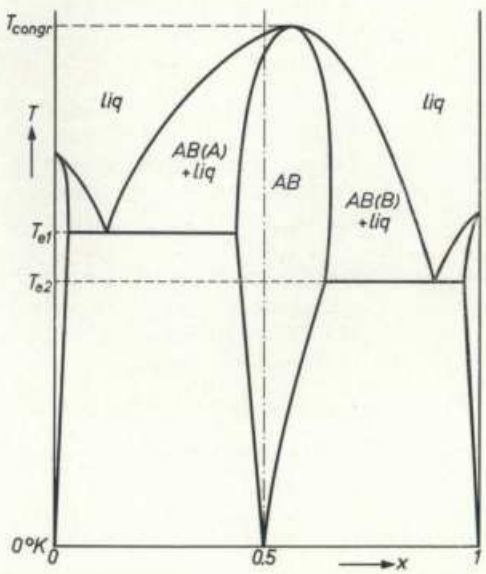


Fig. 7. Doorsnede bij constante druk van het driedimensionale P-T-x-fazediagram van een binair systeem A-B waarbij een stabiele verbinding AB voorkomt, ontmenging in de vaste faze optreedt en de vloeibare faze volledig mengbaar is. T_{e1} en T_{e2} zijn eutectische temperaturen en T_{congr} is het congruente smeltpunt.

[3] De in de tabel opgenomen gegevens zijn ontleend aan de volgende publikaties:
voor CdTe: D. de Nobel, Philips Res. Repts. **14**, 361, 430, 1959;
voor PbS: J. Bloem en F. A. Kröger, Z. phys. Chemie Neue Folge **7**, 1, 1956 en W. Albers, C. Haas en H. J. Vink, Philips Res. Repts. **18**, 372, 1963;
voor SnS: H. Rau, J. Phys. Chem. Solids **27**, 761, 1966;
voor PbTe: R. F. Brebrick en E. Gubner, J. chem. Phys. **36**, 1283, 1962;
voor MnTe: J. van den Boomgaard, wordt binnenkort gepubliceerd in Philips Res. Repts.;
voor Cr_3S_4: F. Jellinek, Acta cryst. **10**, 620, 1957;
voor SnTe: R. F. Brebrick, J. Phys. Chem. Solids **24**, 27, 1963;
voor MnSb: Ch. Guillaud, Ann. Physique **4**, 671, 1949, en I. Teramoto en A. M. J. G. van Run, J. Phys. Chem. Solids **29**, 347, 1968;
voor CuAu: N. S. Kurnakov en S. F. Zemczuzny, Z. anorg. Chemie **54**, 158, 1907.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

existentiegebied $\Delta x = 0$ (verg. 27 en fig. 4*a*) en is de verbinding exact stoechiometrisch en volmaakt ordelijk (warmtetheorema van Nernst). Ook bij T_{congr} is $\Delta x = 0$, doch hier is de eigen wanorde maximaal (verg. 26). De grens van het existentiegebied is een vloeiende lijn, behalve bij de eutectische temperaturen T_{e1} en T_{e2}. Door de asymmetrie van de G-x-curven (fig. 4) ligt het existentiegebied asymmetrisch ten opzichte van de stoechiometrische samenstelling en kan daar, behalve bij $T = 0$ °K, geheel buiten liggen. Hierdoor treedt ook het congruent smelten buiten de stoechiometrische samenstelling op, terwijl exact stoechiometrisch AB een smelttraject vertoont bij temperaturen beneden T_{congr}.

Bovengenoemde eigenschappen van het existentiegebied volgen uit algemene thermodynamische beschouwingen. Ze gelden dus voor alle organische en anorganische, vloeibare en vaste fazen.

Samenvatting. In het uit drie delen bestaande artikel worden vraagstukken rond stoechiometrie en existentiegebied van verbindingen enigszins in den brede besproken. In dit eerste deel wordt aangetoond dat iedere verbinding bij $T > 0$ °K een existentiegebied van zekere breedte heeft, en er wordt globaal aangegeven waar de breedte van het existentiegebied van afhangt en wat zijn algemene vorm is.

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven	*E*
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland	*M*
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (Val-de-Marne), Frankrijk	*L*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aken, Weisshausstrasse, 51 Aachen, Duitsland	*A*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Hamburg, Vogt-Kölln-Strasse 30, 2 Hamburg-Stellingen, Duitsland	*H*
MBLE Laboratoire de Recherches, 2 avenue Van Becelaere, Brussel 17 (Boitsfort), België.	*B*

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

D. Andrew: A cycloidal path mass spectrometer applied to the measurement of the speed of sputter ion pumps. Mass Spectrometry, Proc. Symp. Enfield College of Technology 1967, p. 129-137; 1968. *M*

F. Berz: A generalized integral formula for two-dimensional fields.
J. appl. Phys. **39**, 4853-4854, 1968 (No. 10). *M*

G. Blasse: Influence of crystal structure on luminescence.
Mat. Res. Bull. **3**, 807-815, 1968 (No. 10). *E*

G. Blasse: Energy transfer in oxidic phosphors.
Physics Letters **28A**, 444-445, 1968 (No. 6). *E*

R. Bleekrode: Contribution to the study of "abnormal" rotational energy distributions in the $C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$ bands of $^{14}N_2$.
J. chem. Phys. **49**, 951-953, 1968 (No. 2). *E*

B. Bölger & J. C. Diels: Photon echoes in Cs vapour.
Physics Letters **28A**, 401-402, 1968 (No. 6). *E*

E. A. Boonzajer Flaes (Philips Philite and Metalware Manufacturing Division, Eindhoven): Untersuchung über die Verwendbarkeit organischer Farbstoffe zum Einfärben von anodisiertem Aluminium.
Galvanotechnik **59**, 955-962, 1968 (No. 12).

H. Bosma: A general model for junction circulators; choice of magnetization and bias field.
IEEE Trans. **MAG-4**, 587-596, 1968 (No. 3). *E*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

J. C. Brice: Analysis of the temperature distribution in pulled crystals.
J. Crystal Growth **2**, 395-401, 1968 (No. 6). *M*

J. J. van den Broek: Determination of ternary diffusion coefficients.
Scripta metall. **2**, 561-564, 1968 (No. 10). *E*

A. Broese van Groenou, P. F. Bongers & A. L. Stuyts: Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites.
Mat. Sci. Engng. **3**, 317-392, 1968/69 (No. 6). *E*

T. D. Clark: Experiments on coupled Josephson junctions.
Physics Letters **27A**, 585-586, 1968 (No. 9). *M*

T. D. Clark & D. R. Tilley (Physics Dept., University of Essex, Colchester): Resistive transition tailing in an array of Josephson junctions.
Physics Letters **28A**, 62-63, 1968 (No. 1). *M*

C. Crevecoeur & H. J. de Wit: Dipole relaxation in MnO, doped with Li.
Solid State Comm. **6**, 843-845, 1968 (No. 12). *E*

H. J. van Daal: The static dielectric constant of SnO_2.
J. appl. Phys. **39**, 4467-4469, 1968 (No. 9). *E*

U. Dibbern: Zur Ausbreitung des Gleitfunkenkanals.
Z. angew. Physik **25**, 336-341, 1968 (No. 6). *H*

F. C. M. Driessens: Thermodynamics and defect chemistry of some oxide solid solutions: I. Nearest-neighbour interactions and the effect of substitutional disorder, II. Pair interactions.
Berichte Bunsenges. phys. Chemie **72**, 754-764, 764-773, 1968 (No. 7). *E*

J. Durieu & Y. Genin: Determination of an orbit from only three angular measurements.
AIAA J. **6**, 1432-1433, 1968 (No. 7). *B*

G. Engelsma: Photoinduction of phenylalanine deaminase in gherkin seedlings, III. Effects of excision and irradiation on enzyme development in hypocotyl segments.
Planta **82**, 355-368, 1968 (No. 4). *E*

G. Engelsma: Zeitmessung in Pflanzen.
Umschau in Wiss. u. Technik **68**, 727-728, 1968 (No. 23). *E*

U. Enz: Der photomagnetische Effekt.
Helv. phys. Acta **41**, 781-784, 1968 (No. 6/7). *E*

B. Frank & R. Groth: Herstellung und Eigenschaften von Schichten aus Y_2O_3 und Oxiden der Seltenen Erden auf Glas.
Thin Solid Films **3**, 41-50, 1969 (No. 1). *A*

Z. van Gelder: New high-intensity spectral source with a narrow line profile.
Appl. Spectroscopy **22**, 581-582, 1968 (No. 5, Part 1). *E*

A. H. Gomes de Mesquita: The direct structure determination of a silicon carbide crystal of type 120 *R*.
Acta cryst. **B 24**, 1461-1466, 1968 (No. 11). *E*

C. A. A. J. Greebe: Use of minority carriers for ultrasonic amplification in piezoelectric semiconductors.
Physics Letters **28A**, 455-456, 1968 (No. 6). *E*

G. Groh: Vacuum deposition of thin films by means of a CO_2 laser.
J. appl. Phys. **39**, 5804-5805, 1968 (No. 12). *H*

R. Groth & J. Liebertz: Dichroismus von Cr^{3+}-dotierten $LiNbO_3$-Einkristallen.
Naturwiss. **55**, 540-541, 1968 (No. 11). *A*

E. E. Havinga: W-like dependence of critical temperature on number of valence electrons in non-transition metal Cu_3Au-type alloys.
Physics Letters **28A**, 350-351, 1968 (No. 5). *E*

Th. Holtwijk & W. Lems: The iron curtain, a batch-fabricated storage array.
IEEE Trans. **MAG-4**, 561-564, 1968 (No. 3). *E*

H. Jonker, Th. P. G. W. Thijssens & L. K. H. van Beek: Properties of diazosulfonates, Part VI. Quantum yields for the photolysis of 2-methoxybenzenediazonium and for the photo-isomerization of 2-methoxybenzene-*trans*-diazosulfonate.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas **87**, 997-1005, 1968 (No. 10). *E*

J. Kaashoek: A study of magnetic-deflection errors.
Thesis, Eindhoven 1968. *E*

H. Kalis & J. Lemmrich: Frequenzanaloge Drehzahlregelungen, I, II.
Regelungstechnik **16**, 497-502, 555-562, 1968 (Nos. 11, 12). *H*

Y. Kamp & J. Neirynck: Cascade synthesis of a multivariable transfer matrix.
Electronics Letters **4**, 369-370, 1968 (No. 17). *B*

D. J. Kroon: Opening tweede hoogbouw Philips Natuurkundig Laboratorium.
Ned. T. Natuurk. **34**, 344-346, 1968 (No. 11). *E*

D. Le Coq, C. Piaget, G. Piétri & G.-A. Boutry: Obtention de cibles pour tubes analyseurs d'images à partir de lames minces monocristallines.
C.R. Acad. Sci. Paris **267B**, 635-638, 1968 (No. 14). *L*

D. Le Coq, G. Piétri & G.-A. Boutry: Réalisation par alliage de mosaïques de jonctions sur silicium pour l'utilisation dans des tubes analyseurs d'images.
C.R. Acad. Sci. Paris **267B**, 601-604, 1968 (No. 13). *L*

F. K. Lotgering: Spin canting in $MnCr_2S_4$.
J. Phys. Chem. Solids **29**, 2193-2197, 1968 (No. 12). *E*

G. Marie: Nouveau tube relais optique pour projection d'images de télévision.
Onde électr. **48**, 925-929, 1968 (No. 499). *L*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

C. H. de Minjer: Bepaling van de gevoeligheid van putvormige corrosie van roestvrij staal.
Polytechn. T. Procestechniek **23**, 587-595, 1968 (No. 17). *E*

A. van Oostrom: Dependence of the critical field strength for vacuum breakdown of tungsten on the field emitting area.
Les décharges et l'isolement électrique dans le vide, Comptes-rendus IIIe Symp. Int., Paris 1968, p. 174-180. *E*

L. J. van der Pauw: Fourpole properties of electroacoustic delay lines with conventional and unconventional transducers.
Thesis, Delft 1968. *E*

P. Reijnen: The formation of ferrites from the metal oxides.
Science of Ceramics **3**, 245-261, 1967. *E*

J. G. Siekman: Cutting of thin metal films with a CO_2-gas laser beam.
Microelectronics and Reliability **7**, 305-311, 1968 (No. 4). *E*

Ch. G. Sluijter: An analog circuit simulating and explaining the triggering process of an electronic flash-tube.
High-Speed Photography, Proc. 8th int. Congress, Stockholm 1968, p. 211-214. *E*

M. J. Sparnaay: On the attraction between two plates of semiconducting materials which are electrically connected.
Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. **B 71**, 387-395, 1968 (No. 5). *E*

F. L. Stumpers: Radiostoringen, I. De internationale samenwerking in het radiostoringsonderzoek en de radiostoringsbestrijding.
Ingenieur **80**, ET 147-149, 1968 (No. 42). *E*

M. T. Vlaardingerbroek, G. A. Acket, K. Hofmann & P. M. Boers: Reduced build-up of domains in sheet-type gallium-arsenide Gunn oscillators.
Physics Letters **28A**, 97, 1968 (No. 2). *E*

M. T. Vlaardingerbroek, W. Kuypers & G. A. Acket: Energy relaxation time of hot electrons in GaAs.
Physics Letters **28A**, 155-156, 1968 (No. 2). *E*

J. Vredenbregt & W. G. Koster (Institute for Perception Research, Eindhoven): Measurements on electrical and mechanical activity of the elbow flexors.
Biomechanics I, 1st Int. Seminar, Zürich 1967, p. 102-105; 1968.

C. H. Weijsenfeld: A core model explaining Hall effect and resistivity in the mixed state of type II superconductors.
Physics Letters **28A**, 362-363, 1968 (No. 5). *E*

K. Weiss: Thermische Ausdehnung von reinem und dotiertem NaCl.
Z. phys. Chemie Neue Folge **61**, 257-261, 1968 (No. 5/6). *E*

H. W. de Wijn (Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam), **K. H. J. Buschow & A. M. van Diepen** (N.L. Univ. Amst.): Experimental evidence for interband mixing in rare-earth intermetallic compounds.
Phys. Stat. sol. **30**, 759-766, 1968 (No. 2). *E*

H. C. Wright, R. J. Downey & J. R. Canning: Conductivity storage in CdS.
Brit. J. appl. Phys. (J. Physics D), ser. 2, **1**, 1593-1601, 1968 (No. 12). *M*

A. L. Zijlstra & A. J. Burggraaf (Philips Glass Division, Eindhoven): Fracture phenomena and strength properties of chemically and physically strengthened glass, I. General survey of strength and fracture behaviour of strengthened glass.
J. non-cryst. Solids **1**, 49-68, 1968 (No. 1).

Inhoud van Mullard Technical Communications **10**, No. 96, 1968:

J. Catherall: Automatic magnetiser and flux-setter for d.c. permanent magnet motors (p. 186-189).
A. Ciuciura: Protection against flashover in television picture tubes (p. 190-192).
G. W. Broekema: C.r.t. grid drive circuit using d.c. restoration of the unblanking signal (p. 193-202).
M. C. Gander: Transistor video amplifier design for monochrome tv receivers (p. 203-208).

Inhoud van Valvo Berichte **14**, No. 5, 1968:

R. Suhrmann: Der Einsatz von monolithischen integrierten Schaltungen im Videoteil von Farbfernsehempfängern (p. 169-176).
H. Achterberg & J. Wölber: Die für eine gute Schirmbildqualität erforderlichen Eigenschaften des PAL-Decoders einschließlich der Verzögerungsleitung, II (p. 177-198).
V. Dubravec: Ursachen und Bekämpfung von Signalverzerrungen bei UHF-Fernsehklystrons (p. 199-236).

Jaargang 30, 1969, no. 3 blz. 57-92 Verschenen 4 juni 1969

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!